

УДК 541.64:539.2

ДВУМЕРНЫЕ И ТРЕХМЕРНЫЕ МЕЗОФАЗЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ МОНОДЕНДРОНАМИ НА ОСНОВЕ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ОКОНЧАНИЯМИ¹

© 2002 г. С. Н. Чвалун*, М. А. Щербина*, И. В. Быкова*,
J. Blackwell**, V. Percec**

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

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

Поступила в редакцию 11.12.2001 г.
Принята в печать 22.05.2002 г.

Методами ДСК и рентгеновской дифракции под большими и малыми углами исследовано фазовое поведение полиметакрилата с объемными боковыми заместителями на основе галловой кислоты с частично фторированными алкильными окончаниями, а также соответствующего макромономера. Показано, что в полимерных образцах образуется колончатая Φ_h -фаза, характеризующаяся наличием двумерной гексагональной упаковки цилиндров при отсутствии порядка внутри них, которая разрушается при 180°C. В образцах макромономера при температурах ниже 20°C существует трехмерный кристаллический порядок; при повышении температуры наблюдается переход в Φ_h -фазу. Дальнейшее увеличение температуры вплоть до перехода порядок–беспорядок при 90°C приводит к превращению Φ_h -фазы в кубическую фазу симметрии $Ia\bar{3}d$. Таким образом, полимерная цепь препятствует развитию трехмерного порядка в веществе, но оказывает стабилизирующее воздействие на температурную область существования гексагональной фазы. Анализ картины малоуглового рентгеновского рассеяния позволяет построить модель эпитаксиального перехода от двумерной решетки к трехмерной.

ВВЕДЕНИЕ

С начала 90-х годов проводятся систематические исследования [1–8] нового класса веществ на основе галловой кислоты, имеющих жесткие секто-рогообразные фрагменты и длинные алкильные окончания. Такие соединения были синтезированы в лаборатории проф. Перчека (Университет Филадельфии, США) с целью моделирования и изучения процессов самоорганизации биологических объектов [9–11]. Оказалось, что представители этого класса проявляли способность к самосборке в надмолекулярные цилиндрические структуры типа вируса табачной мозаики, которые в свою оче-

редь в блочном состоянии были организованы либо в упорядоченную колончатую гексагональную ЖК-фазу Φ_{oh} , либо в неупорядоченную – Φ_h . При этом для первой фазы характерно упорядочение внутри каждого отдельного цилиндра при отсутствии корреляции между соседними колоннами. Проведенные исследования показали, что строение и диаметр цилиндров с наклоненными мезогенными группами и температурные области существования упорядоченной и неупорядоченной колончатой фаз зависят от химического строения и длины боковых заместителей [8, 12]. Например, при фторировании алкильных окончаний в материале стабилизируются как упорядоченная, так и неупорядоченная колончатая фаза, изменяется внутренняя структура цилиндров и тип кристаллической решетки.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33125а).

E-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru (Чвалун Сергей Николаевич).

Известно, что вид самоорганизующейся надмолекулярной структуры определяется в первую очередь геометрией составляющей ее группы. Изменение формы с секторообразной на коническую за счет увеличения числа алкильных окончаний приводит к образованию сферических мицелл, включающих в себя несколько молекул, упакованных в кубическую ячейку. Анализ картины рентгеновского рассеяния [13] на подобных соединениях и полученных из них дендримерах показал, что несколько молекул (12, 6 или 2 для монодендронов второго, третьего или четвертого поколений соответственно) формируют сферические мицеллы, которые образуют пластические кристаллы кубической симметрии $Pm\bar{3}n$ или $Ia\bar{3}m$. Оболочка мицелл составлена из поли(бензилокси)-групп, находящихся в практически однородной матрице алкильных окончаний.

Пластические кристаллы характеризуются наличием вращательной степени свободы глобул, формирующих кристалл, что приводит к отсутствию дальнего порядка и, как следствие, к бедным картинам рентгеновской дифракции (наблюдаются лишь небольшое количество рефлексов), несответствию между симметрией одиночного мотива и кристаллической решетки [14], а также малому приращению энтропии (менее 5 энтр. ед.) при переходе из ЖК-состояния в аморфное. Образование пластических кристаллов с кубической симметрией, как промежуточной фазы между кристаллическим и изотропным (жидким) состояниями, наблюдали также в различных низкомолекулярных неамфильтальных соединениях (адамантан, тетраметилметан, тетрагалогенметаны) и в растворах различных липидов [15].

Таким образом, в системах, самоорганизующихся за счет слабых нековалентных сил, наблюдается фазовое многообразие, обусловленное прежде всего формой субъединиц и характером их взаимодействия, изменяющимся под действием внешних условий (температура, давление, и т.д.). Так, например, повышение температуры упорядоченной колончатой фазы приводит к “плавлению” матрицы алкильных окончаний, увеличению подвижности мезогенных групп и потере порядка внутри колонны [8]. Однако остается открытым вопрос, возможно ли термотропное изменение формы мезогенной группировки и соответствующий переход от двумерной гексагональной мезофазы к

трехмерной кубической мезофазе типа пластического кристалла, и, если да, является ли он переходом первого или второго рода? В работе [16] предсказано, что повышение температуры колончатой фазы, составленной из жестких цилиндротов, может сопровождаться фазовым переходом в трехмерную кубическую решетку за счет взаимной организации флуктуаций диаметра колонн с последующей изотропизацией материала. Увеличение жесткости колонн имеет место, например, при фторировании алкильных окончаний за счет так называемого фторофобного эффекта [17].

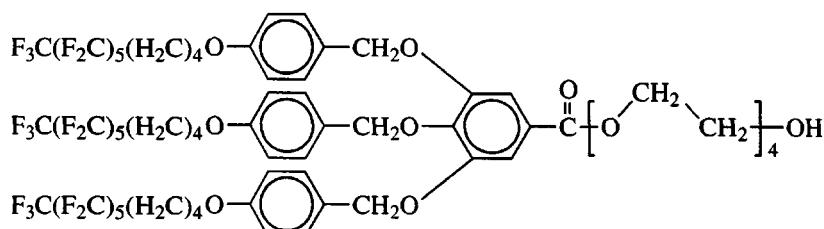
Отметим, что обратимый термотропный переход между кубической ($Pm\bar{3}n$) и двумерной гексагональной фазой обнаружен для секторообразных дендронов второго и третьего поколений [18]. Детальное исследование подобных фазовых переходов было выполнено для ряда двойных и тройных сополимеров, например, полизопрен–полистирол [19], полизопрен–полистирол–поливинилпиридин [20] при изменении температуры или доли одного из компонентов. Наряду с предсказанный [21] последовательностью фазовых состояний (изотропное – объемно центрированная кубическая решетка–гексагональная фаза–ламеллярная фаза) в условиях слабой сегрегации при сложном температурно-механическом воздействии на образцы наблюдали также образование гексагонально перфорированных слоев и би- или триконтигуальных взаимопроникающих кубических структур симметрии $Ia\bar{3}d$ [19]. Эти метастабильные фазы занимали на фазовой диаграмме температура–состав промежуточное положение между колончатой ЖК-фазой и изотропным состоянием. Их исследование является важным как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Обнаруженные закономерности фазового поведения дендронов на основе галловой кислоты [8, 13], свободных и связанных полимерной цепью, позволяют предположить, что фторирование алкильных окончаний мезогенных группировок может привести к обнаружению новых фаз, что делает такие объекты чрезвычайно привлекательными для изучения многообразия самоорганизующихся систем, управляемых слабыми нековалентными взаимодействиями.

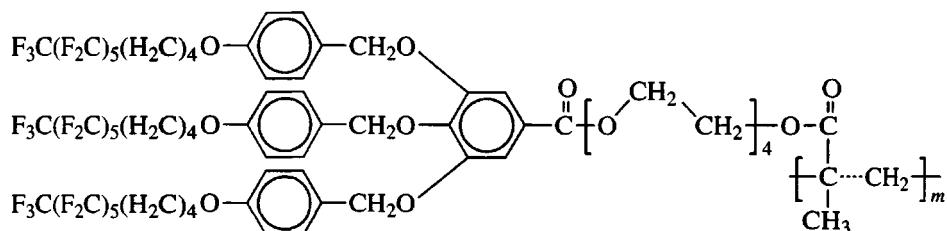
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись соединения на основе объемного секторообразного 3,4,5-три(*n*-*n*-илоксибензилокси)бензоата с фторированными алкильными окончаниями, присоединенные к

полиметакрилатной цепи (**F6H4-ABG-PMA**) или за-
канчивающиеся гидроксогруппой (**F6H4-ABG-OH**).
Химические формулы изученных веществ приве-
дены ниже, методика их синтеза детально описа-
на в работе [12].



F6H4-ABG-OH



F6H4-ABG-PMA

Исследовали структуру одноосно ориентированных образцов, вытянутых из исходного материала при температурах, соответствующих области существования неупорядоченной колончатой ЖК-фазы. Полимер ориентировали сдвигом между покровными стеклами, а мономер – с помощью пинцета.

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 торроидальной коллимацией пучка, CuK_α -излучение. Время экспозиции составляло 12–16 ч. Образцы нагревали в температурной приставке с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Малоугловые рентгенограммы получали с помощью установки с вращающимся анодом “Elliott GX-13” с точечной коллимацией пучка, разрешающая способность 100 нм.

Дифрактометрические измерения осуществляли 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

10 двумерной гексагональной фазы – 0.5'. Время накопления выбирали от 100 до 300 с в зависимости от относительной интенсивности рефлексов. Интервал температурных съемок 5–200°C с точностью $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$.

Термический анализ проводили на ДСК-калориметре “Perkin-Elmer” (модель DSC-7) со скоростью нагревания/охлаждения 20 град/мин в области 0–200°C. Температуру фазовых переходов определяли как максимум соответствующих эндогенных или экзотермических пиков на кривой нагревания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Переход кристалл–неупорядоченная колончатая фаза

Для изучения роли полимерной цепи в фазовом поведении вещества был проведен сравнительный анализ температурного поведения полимера F6H4-ABG-PMA и его макромономера. На термограмме нагревания образца F6H4-ABG-OH (рис. 1) наблюдали два фазовых перехода, первый из которых (20°C) соответствует переходу кристаллической трехмерно упорядоченной фазы в

неупорядоченную колончатую жидкокристаллическую. Температура второго перехода $T_2 = 90^\circ\text{C}$ значительно выше температуры изотропизации соответствующего макромономера с алкильными окончаниями, не содержащими фтор ($T_2 = 20^\circ\text{C}$) [8]. Аналогичный эффект наблюдается и при фторировании алкильных окончаний полиметакрилата F6H4-ABG-PMA. Температура изотропизации ориентированного образца F6H4-ABG-PMA достигает 180°C , тогда как для его аналога с нефторированными алкильными окончаниями H10-ABG-PMA она составляла всего лишь 50°C [8]. Таким образом, полимерная цепь и частичное фторирование алкильных окончаний оказывают стабилизирующее воздействие на температурную область существования разупорядоченной колончатой гексагональной ϕ_h -фазы.

При комнатной температуре в ориентированном образце макромономера F6H4-ABG-OH развивается трехмерный кристаллический порядок – на большеугловой рентгенограмме наблюдается ряд слоевых линий, соответствующих периоду идентичности 7.3 \AA и содержащих большое количество узких интенсивных рефлексов. Учитывая, что толщина бензольного кольца, а, следовательно, и мезогенной группы составляет $3.5\text{--}3.6 \text{ \AA}$, можно предположить, что период идентичности вдоль оси колонны соответствует удвоенному расстоянию между молекулами. Число структурных единиц, приходящихся на период идентичности, рассчитанное из макроскопической плотности образца ($\rho = 1.480 \text{ г}/\text{cm}^3$), и величины периода, равно 12. Таким образом, можно предположить, что мезогенные группировки F6H4-ABG-OH организуют колонны с поворотной симметрией 12_2 ; они расположены практически перпендикулярно оси колонны. Качественно об этом свидетельствует существенно больший диаметр колонны (6.1 нм) по сравнению с его аналогом, не содержащим фтор ($D = 5 \text{ нм}$ для H10-ABG-OH) [8], в котором мезогенные группы расположены под углом $40^\circ\text{--}50^\circ$ к оси цилиндра, а также отсутствие характерного скачка диаметра при переходе порядок–беспорядок (рис. 2).

Полимерный образец F6H4-ABG-PMA при комнатной температуре характеризуется наличием закаленной неупорядоченной колончатой ϕ_h -фазы. Даже длительный отжиг материала с последующим медленным охлаждением не приводит к появлению трехмерного порядка из-за сочетания

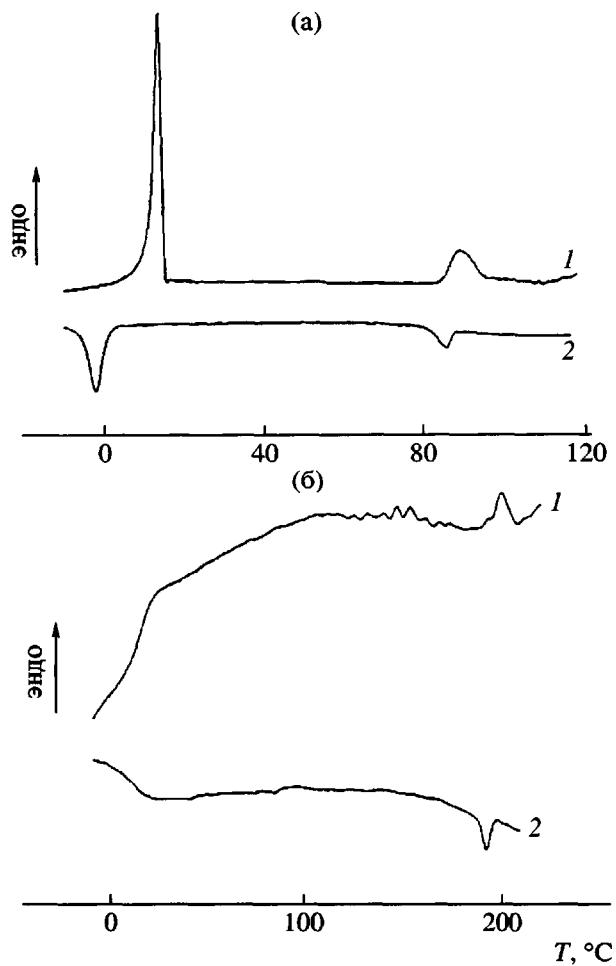


Рис. 1. Термограммы ориентированных образцов F6H4-ABG-OH (а) и F6H4-ABG-PMA (б). 1 – нагревание, 2 – охлаждение.

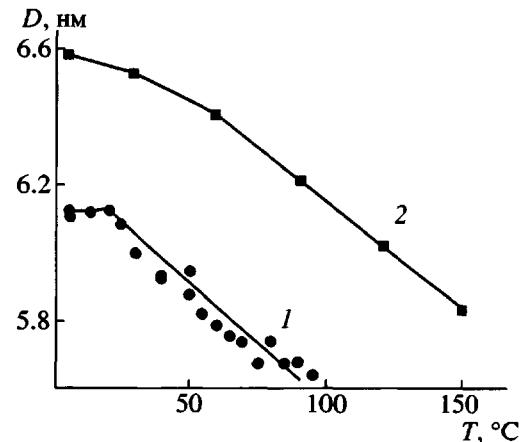


Рис. 2. Температурная зависимость диаметра колонны в двумерной гексагональной решетке для образцов F6H4-ABG-OH (1) и F6H4-ABG-PMA (2). Переход от трехмерного к двумерному порядку в соединении F6H4-ABG-OH при $T \sim 20^\circ\text{C}$ сопровождается изменением наклона кривой 1.

I, произв. ед.

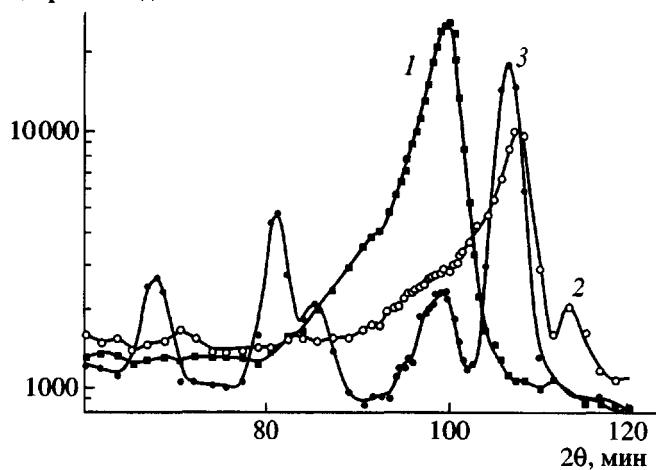


Рис. 3. Изменение профилей малоуглового рентгеновского рассеяния от образца F6H4-ABG-OH в первом цикле нагревание–охлаждение. 1 – комнатная температура, 2 – $T = 85^\circ\text{C}$, 3 – комнатная температура после охлаждения.

ограниченных релаксационных возможностей полимерной цепи и фоторефлексного эффекта [17]. Диаметр колонн F6H4-ABG-PMA при комнатной температуре на 0.5 нм больше, чем в F6H4-ABG-OH, и составляет 6.6 нм, что обусловлено наличием полимерной цепи в центральной части цилиндра.

Нагревание исследованных ориентированных образцов сопровождалось значительным уменьшением диаметра колонны D в неупорядоченной фазе (рис. 2) как полимера, так и макромономера. Рассчитанный коэффициент термического “расширения” изученных образцов равен $-(1-1.2) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, что является типичным для мезофаз [22–24]. Отметим, что для всех изученных образцов ABG-группы [8] повышение температуры приводит к снижению интенсивности малоугловых рефлексов, и в области второго перехода наблюдается появление широкого диффузного максимума типа аморфного гало. Однако в образцах F6H4-ABG-OH в области изотропизации происходит кардинальное изменение картины малоуглового рентгеновского рассеяния, описанное ниже.

Промежуточная метастабильная фаза в F6H4-ABG-OH

В области температур, предшествующих изотропизации вещества, наряду с малоугловыми рефлексами гексагональной колончатой фазы на-

блюдается также ряд новых узких рефлексов (рис. 3), которые появляются при нагревании до 85°C , развиваются при повышении температуры за счет уменьшения интенсивности рефлексов гексагональной решетки и не исчезают после охлаждения материала вплоть до комнатной температуры, сохраняясь в последующих циклах нагревание–охлаждение.

Анализ двумерной картины рентгеновского рассеяния показал, что новые рефлексы соответствуют как минимум двум новым фазам, а их соотношение зависит от условий приготовления материала. На малоугловых рентгенограммах ориентированного образца F6H4-ABG-OH (рис. 4), отожженного при $T_{\text{отж}} = 85^\circ\text{C}$ и охлажденного до комнатной температуры, наряду с экваториальными рефлексами двумерной гексагональной колончатой фазы присутствует ряд неэкваториальных рефлексов, приведенных в таблице. Их наличие свидетельствует о развитии трехмерного порядка в веществе, на изучении их структуры мы и сконцентрируем свое внимание. Относительная интенсивность новых рефлексов и соответственно объемная доля трехмерно упорядоченных областей возрастает при увеличении сдвиговой деформации в материале. Отметим также, что области трехмерного порядка имеют очень большие размеры, на что указывает зернистая структура рефлексов новой фазы на рентгенограмме.

Наиболее интенсивными являются первые два рефлекса, имеющие соответственно десяти- и двенадцатиточечную структуру. Отношение квадратов их межплоскостных расстояний (3 : 4) характерно для кубических групп симметрии $Ia\bar{3}d$, $I4\bar{3}d$ (211, 220), а также $Fm\bar{3}m$ (111, 200). Однако наличие значительно менее интенсивных третьего, четвертого и пятого рефлексов позволяет однозначно отвергнуть гипотезу о развитии в веществе решетки симметрии $Fm\bar{3}m$. Из-за отсутствия в группе $I4\bar{3}d$ центра симметрии, а также сведений о ее наблюдении в различных лио- и термотропных системах было отдано предпочтение $Ia\bar{3}d$ -фазе. Отсутствие разрешенного для этой группы симметрии рефлекса 321 можно объяснить низким значением его структурного фактора [24]. Расчетный параметр a кубической решетки составляет 12.2 нм, что в ~2 раза больше диаметра ци-

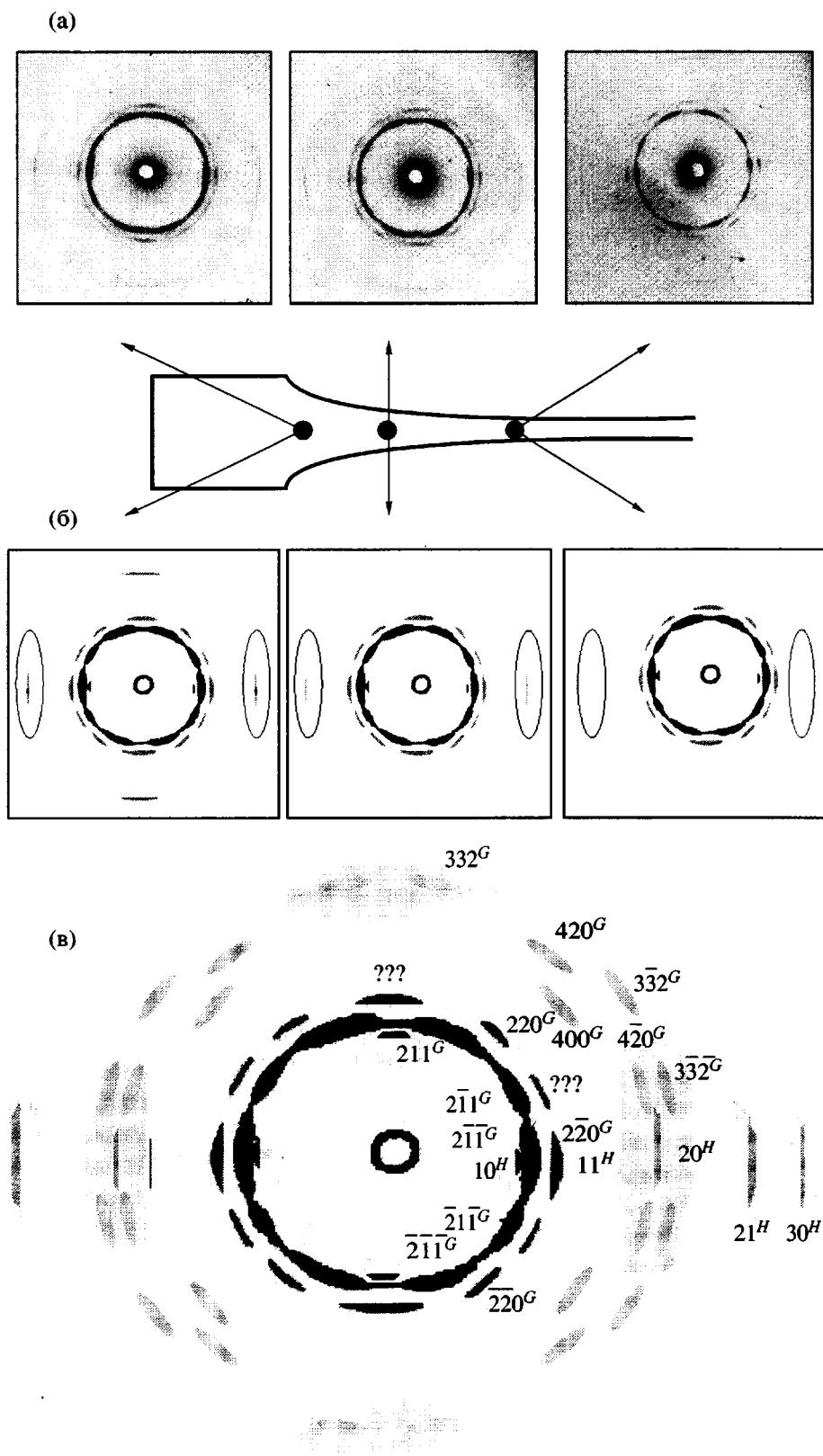


Рис. 4. Малоугловые рентгенограммы: а – образец F6H4-ABG-OH при различном механическом воздействии; б – схемы малоугловых рентгенограмм; в – схема расположения наблюдаемых рефлексов на малоугловых рентгенограммах. На части (б) выделен рефлекс 110 колончатой гексагональной решетки, интенсивность которого уменьшается с увеличением степени вытяжки.

Межплоскостные расстояния и расположение на малоугловых рентгенограммах рефлексов трехмерно упорядоченной фазы

<i>N</i>	<i>d</i> , нм	γ , град	$(d_1/d_N)^2$	<i>hkl</i>
1	4.98	19.5	1	211
		61.9		
		90		
2	4.30	0	4/3	220
		35.3		
		54.7		
3	3.08	90		
		55	8/3	400
		39.2	10/3	420
4	2.73	75.0		
		10.0	11/3	332
		60.5		
5	2.60	75.7		
		10.0		

Примечание. *d* – межплоскостное расстояние, γ – азимутальное положение рефлекса.

линдров колончатой фазы; этот факт будет использован в дальнейшем при анализе эпитаксиальных соотношений между двумерной гексагональной и кубической $Ia\bar{3}d$ -решетками. Отметим, что в работах, посвященных исследованию полимерных систем [19–21, 25], решетки симметрии $Ia\bar{3}d$ были биконтинуальными (гириодными), т.е. состоящими из системы взаимопроникающих трубок, базовой единицей которых является соединение двух триподов, плоскости которых развернуты относительно друг друга на угол 70.53° (рис. 5). Для однозначного установления биконтинуальности кубической фазы в исследованных образ-

цах необходимо восстановление картин распределения электронной плотности. Такая работа проводится в настоящее время, тем не менее в дальнейшем мы также будем называть новую фазу гириодной.

Эпитаксиальные соотношения

Близость межплоскостных расстояний d_{10} исходной гексагональной и d_{211} кубической решеток, а также наличие в образце с-осевой текстуры с выделенным направлением вдоль оси вытяжки приводят к эпитаксиальным соотношениям при переходе между колончатой и $Ia\bar{3}d$ -фазами. Направление осей цилиндров в колончатой фазе совпадает с направлением (111) в гириодной решетке. Наблюдаемая десятиточечная картина первого рефлекса на рентгенограммах изученного образца получается из-за пересечения со сферой Эвальда семейства плоскостей (211) при свободном вращении обратной решетки вокруг направления [111]. Всего в кубической ячейке существует 24 плоскости (211), которые можно разбить на три категории.

1. Нормали к шести плоскостям со всеми положительными или всеми отрицательными индексами ориентированы под углами $\pm 19.47^\circ$ к вектору [111].

2. Шесть плоскостей с индексами, возникающими из перестановок 2 и $-1, -1$, а также -2 и 11 ; они ориентированы перпендикулярно к вектору [111] и дают вклад в экваториальную часть рефлекса 211.

3. Остальные 12 плоскостей из семейства (211) ориентированы под углом $\pm 61.87^\circ$ к меридиану.

Следовательно, ориентированные под углом $\pm 19.47^\circ$ к меридиану рефлексы 211 должны быть вдвое менее интенсивны, чем остальные, что и наблюдается на малоугловых рентгенограммах (рис. 4). Таким образом, не только расположение дифракционных пятен, но и их относительная интенсивность подтверждает предположение о развитии в материале трехмерно упорядоченных областей с кубической симметрией $Ia\bar{3}d$.

Второй разрешенный рефлекс кристаллической решетки группы симметрии $Ia\bar{3}d$ – 220. Все плоскости (220) можно разбить на две группы по отношению к направлению [111]: имеющие один положительный, а другой отрицательный индекс и дающие вклад в экваториальную часть рефлекса; имеющие оба положительных либо оба отри-

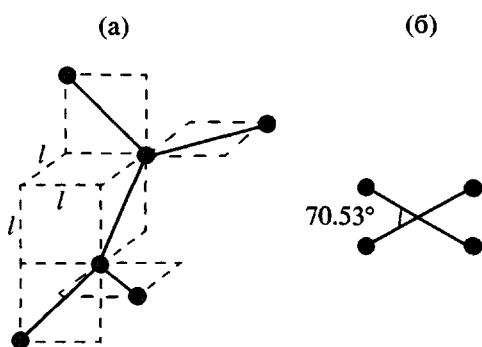


Рис. 5. а – Основная единица гириодной структуры – соединение двух триподов, развернутых относительно друг друга на 70.53° ; б – вид сверху.

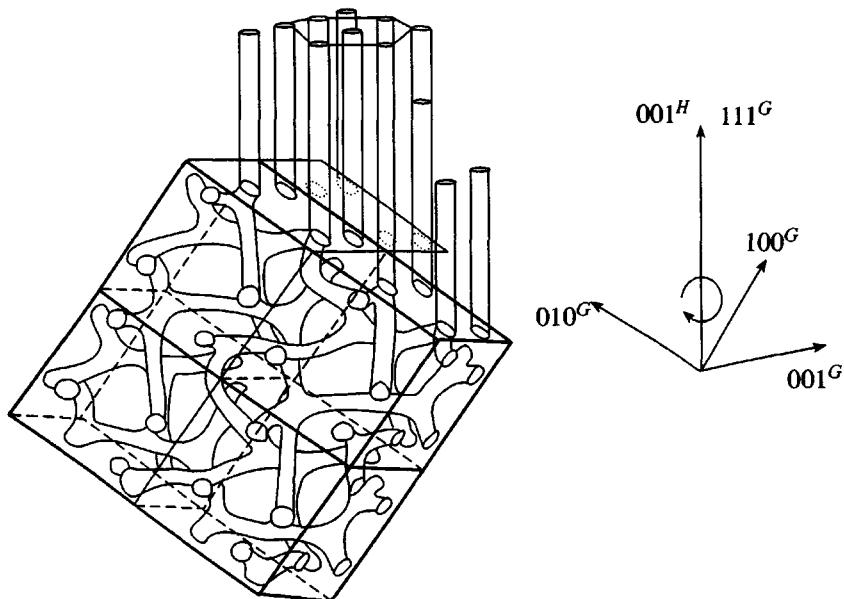


Рис. 6. Схема перехода из двумерной колончатой в трехмерно упорядоченную $Ia\bar{3}d$ -фазу.

цательных индекса (рефлекс под углом $\pm 54.7^\circ$ к меридиану). Таким образом, для $Ia\bar{3}d$ -фазы характерна шеститочечная картина рефлекса 220. Наблюдаемую 12-точечную его картину можно объяснить наличием в материале двухосной взаимно перпендикулярной ориентации исходной гексагональной решетки (действительно, наряду с экваториальными гексагональными рефлексами наблюдали также более слабые меридиональные, соответствующие ϕ_h -фазе (рис. 4в)). Однако ожидаемого в этом случае увеличения количества дифракционных пятен остальных рефлексов не обнаружено. Поэтому более актуальным является предположение о наличии в веществе еще одной фазы, например гексагонально перфорированной ламеллярной [19].

Как уже отмечено выше, остальные рефлексы гораздо менее интенсивны, однако высокое разрешение малоугловой камеры позволило также проанализировать их расположение на малоугловых рентгенограммах.

Все плоскости (400) в элементарной ячейке симметрии $Ia\bar{3}d$ расположены под углом $\pm 54.73^\circ$ к направлению [111], что и дает наблюдаемую четырехточечную картину рефлекса. Рефлекс 420 имеет восьмиточечную структуру – 12 плоскостей с двумя положительными или двумя отрицательными индексами дают вклады в дифракционные пятна, расположенные под углом $\pm 39.23^\circ$ к меридиану, а остальные 12 ориентированы под

углом $\pm 75.04^\circ$ к направлению [111]. И, наконец, близкий к 400 рефлекс 332 образует 12-точечную картину.

1. Нормали к шести плоскостям со всеми положительными или всеми отрицательными индексами ориентированы под углами $\pm 10.02^\circ$ к вектору [111].

2. Шесть плоскостей с индексами, возникающими из перестановок 2 и $-3, -3$, а также -2 и 33 образуют с направлением [111] угол $\pm 60.50^\circ$.

3. Остальные 12 плоскостей из семейства (332) ориентированы под углом $\pm 75.75^\circ$ к меридиану.

Характерное расположение рефлексов кубической фазы на малоугловых рентгенограммах свидетельствует об образовании в материале гироидной фазы при температурах, близких к температуре изотропизации. Это связано, по нашему мнению, с развитием длинноволновых флюктуаций диаметра цилиндров колончатой фазы [16] и сегрегацией фторированных алкильных окончаний и ароматической части мезогенных групп с образованием системы взаимопроникающих структур, базовой единицей которых является тринод, описанный выше. Схема перехода из двумерной колончатой в трехмерно упорядоченную гироидную фазу (с соблюдением эпитетаксиальных соотношений) приведена на рис. 6. Как было показано в работе [21], в двойных и тройных сополимерах стабильной является объемно центрированная кубическая фаза, занимающая на фазовой диаграмме температура–состав по-

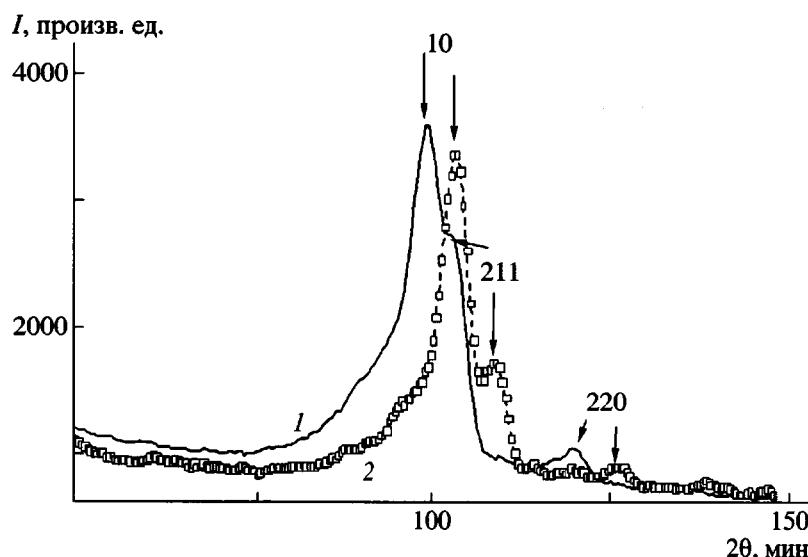


Рис. 7. Профили малоуглового рентгеновского рассеяния от образца F6H4-ABG-OH при комнатной температуре (1) и при 85°C (2). Стрелками показаны рефлекс 10 двумерной гексагональной фазы (поперечный коэффициент термического расширения $\beta = -5.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) и рефлексы 211 и 220 кубической ($\beta = -7.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Заметно разделение рефлексов 10 и 211 при повышении температуры.

ложение между ламелярной фазой и изотропным состоянием. Поэтому особенного исследования требует вопрос о стабильности наблюдаемой гироидной фазы.

Метастабильность гироидной фазы

Оказалось, что гироидная фаза является метастабильной и не исчезает при охлаждении вплоть до комнатной температуры. На рис. 7 приведены малоугловые дифрактограммы образца F6H4-ABG-OH при различных температурах во втором цикле нагревания. Как видно, соотношение интенсивностей рефлексов 10 гексагональной и 211 гироидной фаз остается практически постоянным, поэтому можно предположить, что изменение температуры во втором цикле нагревания практически не влияет на долю гироидной фазы в образце. Трансформация гироидной фазы в колончатую происходит лишь при приложении дополнительного механического напряжения. Этот факт можно объяснить высокой степенью симметрии гироидной фазы, затрудняющей образование зародышей менее симметричной колончатой. Лишь наложение силового поля приводит к переходу гироидной фазы в колончатую.

Отметим также, что вещество в гироидной фазе обладает отрицательным линейным коэффициентом термического расширения ($-7.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) в очень широком температурном диапазоне (от комнатной температуры до 85°C), по модулю большим,

чем для колончатой фазы в том же образце ($-5.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). При этом параметр кубической решетки падает с 12.56 до 11.91 нм (диаметр колонны, равный 6.10 нм при комнатной температуре, изменился до 5.13 нм при температуре изотропизации). Для объяснения такого поведения образца, состоящего из смеси неупорядоченной колончатой и гироидной фаз, можно применить подход, предложенный нами в работе [8]. Мы предполагаем, что повышение температуры в веществе способствует "размораживанию" нескольких мод колебаний фторированных алкильных окончаний, что делает их более гибкими. Вследствие фторофобного эффекта эти окончания, в исходном состоянии частично упорядоченные, сегрегируются в отдельную "фазу". Повышение температуры в интервале 15–85°C приводит к компактизации этой фазы. Вследствие химической связи фторированных алкильных окончаний и ароматических групп все вещество в кубической фазе в целом обладает отрицательным коэффициентом термического сжатия.

Таким образом, проведенные исследования монодендронов на основе галловой кислоты с частично фторированными алкильными окончаниями показали наличие в материале термотропного фазового перехода из двумерно упорядоченной гексагональной в трехмерно упорядоченную гироидную кубическую фазу симметрии $Ia\bar{3}d$. Оказалось, что гироидная фаза является метастабильной

и не исчезает при охлаждении вплоть до комнатной температуры, и лишь наложение силового поля в образце приводит к переходу гироидной фазы в двумерную колончатую.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kwon Y.-K., Danko C., Chvalun S.N., Blackwell J., Percec V., Heck J.A. // Macromol. Symp. 1994. V. 87. P. 103.
2. Kwon Y.-K., Chvalun S.N., Schneider A.-I., Blackwell J., Percec V., Heck J.A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 21. P. 6129.
3. Kwon Y.-K., Chvalun S.N., Blackwell J., Percec V., Heck J.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1552.
4. Чвальун С.Н., Квон Я.-К., Blackwell J., Percec V. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 1978.
5. Chvalun S.N., Blackwell J., Kwon Y.-K., Percec V. // Macromol. Symp. 1997. V. 118. P. 663.
6. Chvalun S.N., Blackwell J., Cho J.D., Kwon Y.K., Percec V., Heck J.A. // Polymer. 1998. V. 39. № 19. P. 4515.
7. Chvalun S.N., Blackwell J., Cho J.D., Bykova I.V., Percec V. // Acta Polymerica. 1999. V. 50. № 1. P. 51.
8. Чвальун С.Н., Щербина М.А., Быкова И.В., Blackwell J., Percec V., Kwon Y.-K., Cho J.D. // Высокомолек. соед. 2001. А. Т. 43. № 1. С. 40.
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., Battye S.V. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1993. № 13. P. 1411.
12. Percec V., Heck J., Johansson G., Tomazos D., Kawasumi M., Ungar G. // J. Macromol. Sci. A. 1994. V. 31. № 8. P. 1031.
13. Balagurusamy V.S.K., Ungar G., Percec V., Johansson G. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 9. P. 1539.
14. Dunning W.J. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V.18. № 1. P. 21.
15. Mariani P., Luzzati V., Delacroix H. // J. Mol. Biol. 1988. V. 204. P. 165.
16. Barriere B., Sekimoto K., Leibler L. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 4. P. 1735.
17. Percec V., Johansson G., Ungar G., Zhou J. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 41. P. 5855.
18. Percec V., Cho W.-D., Ungar G., Yeardley D.J.P. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 7. P. 1302.
19. Förster S., Khandpur A.K., Zhao J., Bates F.S., Hamley I.W., Ryan A.J., Bras W. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 23. P. 6922.
20. Mogi Y., Nomura M., Kotsuji H., Ohnishi K., Matsushita Y., Noda I. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 23. P. 6755.
21. Matsen M.W., Bates F.S. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 4. P. 7641.
22. Чвальун С.Н., Бессонова Н.П., Константинопольская М.Б., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 6. С. 1418.
23. Fontes E., Heiney P., Jeu W.H. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. № 10. P. 1202.
24. Sauer T. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 8. P. 2057.
25. Vigild M.E., Almdal K., Mortensen K., Hamley I.W., Fairclough J.P.A., Ryan A.J. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5702.

Two-Dimensional and Three-Dimensional Mesophases Formed by Monodendrons Based on Gallic Acid with Partially Fluorinated Alkyl End Groups

S. N. Chvalun*, M. A. Shcherbina*, I. V. Bykova*, J. Blackwell**, and V. Percec**

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

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

Abstract—The phase behavior of poly(methacrylate) with bulky side chains based on gallic acid with partially fluorinated alkyl end groups and corresponding macromonomer were studied by DSC, WAXS, and SAXS. As was shown, in the polymer samples, a columnar Φ_h -phase is formed. This phase is characterized by the two-dimensional hexagonal packing of cylinders with no order inside them; at 180°C, this phase disappears. In the samples of the related macromonomer, at temperatures below 20°C, a three-dimensional crystalline order exists; with increasing the temperature, the transition to the Φ_h -phase occurs. As the temperature is increased to the temperature of the order-disorder transition at 90°C, the Φ_h -phase is transformed into a cubic phase with its $Ia\bar{3}d$ symmetry. Therefore, the polymer chain prevents the development of the three-dimensional order but exerts the stabilizing effect on the temperature region of the existence of hexagonal phase. The analysis of the SAXS patterns allows one to construct the model of an epitaxial transition from the two-dimensional to three-dimensional lattice.