

УДК 541.64:539.2:536.4

СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2003 г. А. М. Шаталова*, Г. А. Шандрюк*, Г. Н. Бондаренко*,
С. А. Купцов**, Р. В. Тальрозе*, Н. А. Платэ*

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29*

***Московский педагогический государственный университет
119992 Москва, М. Пироговская ул., 1*

Поступила в редакцию 06.08.2002 г.
Принята в печать 02.10.2002 г.

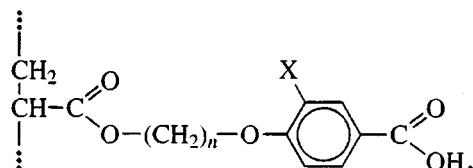
Методами ИК-спектроскопии, ДСК и рентгеноструктурного анализа изучены синтезированные ациловые ЖК-мономеры на основе производных алcoxибензойных кислот с различной длиной алифатической связки и соответствующие им полимеры. Показано, что образование водородно-связанных димеров между фрагментами алcoxибензойной кислоты приводит к формированию ЖК-структуры для всех исследуемых объектов. Продемонстрировано влияние длины алифатической связки и эффекта “чет-нечет” на структуру мезофазы и температуры фазовых переходов. Выявлена склонность к образованию смектического типа упаковки при переходе от низкомолекулярных к полимерным системам данного типа и преобладание смектической *C*-фазы.

ВВЕДЕНИЕ

В основе нековалентного связывания отдельных элементов химической структуры, позволяющего создавать супрамолекулярные системы, лежат электростатические взаимодействия (ион-ион, ион-диполь, диполь-диполь), координационные связи типа металл-лиганд, π - π -взаимодействие, дисперсионное и индукционное взаимодействия, гидрофобные эффекты и, наконец, водородные связи. Исследование ЖК-систем, в которых водородное связывание обеспечивает образование и стабилизацию мезофазы, является одним из наиболее активно исследуемых в последние годы направлений [1–6]. Это в полной мере относится и к полимерным жидким кристаллам, в которых наряду с ЖК-порядком водородные связи стабилизируют пространственную сетку [7–11]. Тем не менее, на сегодняшний день отсутствуют сколько-нибудь систематические исследования, которые позволили бы проследить за структурными изменениями в гомологических рядах соответствующих водородно-связанных ЖК-полимеров. Такие исследования могли бы лежать в основу качествен-

ного и количественного описания взаимосвязи между структурным типом мезофазы и энергетикой водородной связи, ее стабилизирующей роли, а также химическим строением основной полимерной цепи и длиной гибкой связки.

В этой связи основная задача настоящего исследования заключалась в синтезе и исследовании структуры полимеров, представляющих собой гомологический ряд поли-4-(*n*-акрилоилокси-алcoxи)бензойных кислот (**БК-*n*А**) с различной длиной алифатической связки



где $n = 3, 7, 10, 11, 12$ ($X = H$) и 6 ($X = H, F$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 4-(*n*-акрилоилокси-алcoxи)бензойных кислот (**БК-*n*А**) осуществляли путем двухстадийного процесса с использованием методики [12]

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32957).

E-mail: shalinka@mail.ru (Шаталова Алина Михайловна).

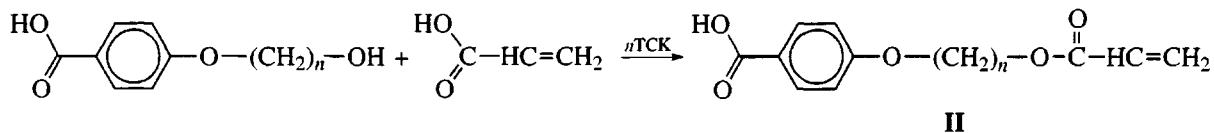
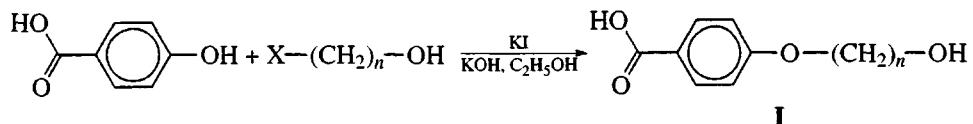
Таблица 1. Данные элементного анализа мономеров

Мономер	Содержание элемента, % (вычислено/найдено)	
	углерод	водород
БК-3А	62.39/62.0	5.64/5.65
БК-6А	65.74/66.4	6.9/7.1
ФБК-6А	61.93/62.6	6.17/6.5
БК-7А	66.65/66.9	7.24/7.4
БК-10А	68.94/69.5	8.1/8.6
БК-11А	69.59/69.25	8.34/8.3
БК-12А	70.19/70.6	8.57/9.0

Таблица 2. Выход и фазовые переходы соединений I, II и соответствующих полимеров

n	Выход, %	Фазовый переход, °C	Выход, %	Фазовый переход, °C	Выход, %	Фазовый переход, °C
		I		II		полимеры
3	24	k 144 i	53	k 88 n 135 i	92	g 131 s 174 i
6	60	k 139 i	60	k 69 s 96 n 98 i	80	g 92 s 167 i
7	45	k 126 i	69	k 107 n 110 i	90	g 89 s 175 i
10	40	k 119 i	85	k 57 s 104 n 106 i	83	g 73 s 172 i
11	36	k 111 i	83	k 60 s 104 n 106 i	81	g 74 s 175 i
12	39	k 127 i	77	k 79 s 107 i	75	g 72 s 180 i
6(F)	42	k 126 i	67	k 59 n 96 i	81	g 73 s [#] 113 s 153 i

Примечание. k – кристалл, s – смектик, n – нематик, i – изотропный расплав, g – стекло, s[#] – монотропная фаза появляется при плавлении образца, выделенного из раствора.



(nTCK – n-толуолсульфокислота; X = Cl, Br).

Вторую стадию синтеза, в отличие от указанной выше методики, проводили в бензоле.

3-Фтор-4-(6-акрилоилокси-гексилокси)бензойную кислоту (**ФБК-6А**) получали тем же способом, используя 3-фтор-4-гидроксивензойную кислоту. Структура синтезированных мономеров БК-nА общей формулы II подтверждена ИК-спектрами и данными микронализа, приведенными в табл. 1.

Выход соединений I и II, а также температура их фазовых переходов представлены в табл. 2.

Синтез полимеров БК-nПА осуществляли радикальной полимеризацией в растворе в бензоле при 63°C в течение 75 ч. В качестве инициатора использовали ДАК (0.1 мас.%). Остаточное количество мономеров из синтезированных образцов

удаляли путем переосаждения и экстракцией горячим бензолом.

Калориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы "Mettler" марки TA-4000 с нагревательной ячейкой DSC-30 при скорости изменения температуры 10 град/мин в атмосфере аргона.

Оптические исследования осуществляли на поляризационном микроскопе "ПОЛАМ Л-213", оснащенном нагревательным столиком "Mettler Toledo FP82HT" с микропроцессорным контролем скорости изменения температуры. Температуру исследуемых образцов поддерживали с точностью до 0,1°C.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрофотометре "Specord M-82". Полимерные образцы для исследований готовили в виде пленок прессованием на полиимидной подложке при температуре выше температуры изотропизации. Толщина полученных пленок составляла 10–20 мкм.

Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_α , фокусирующий монохроматор на первичном пучке, съемка на прохождение). Для исследований использовали неориентированные образцы в виде таблеток, прессованных из порошка полимера. Фоторентгенограммы ориентированных образцов (в виде пленок) в больших и малых углах получали на установке ИРИС-3 (излучение CuK_α , Ni-фильтр, съемка на прохождение, съемка на плоскую кассету).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК-спектры некоторых из исследуемых полимеров, снятые при комнатной температуре. Для остальных полимеров ИК-спектры аналогичны. В ряду полимеров происходит изменение интенсивности полос, характерных для группы CH_2 ($\nu_{\text{CH}} = 2850\text{--}2960 \text{ см}^{-1}$ и $\delta_{\text{CH}_2} = 1450 \text{ см}^{-1}$), причем интенсивность этих полос возрастает с увеличением длины алифатической связки. В ИК-спектре полимера ФБК-6ПА присутствует ряд широких интенсивных полос в области $1100\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$, характерных для поглощения связи C–F. В интервале волновых чисел $1650\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются две интенсивные полосы: полоса при 1740 см^{-1} , относящаяся к $\nu_{\text{C=O}}$ в

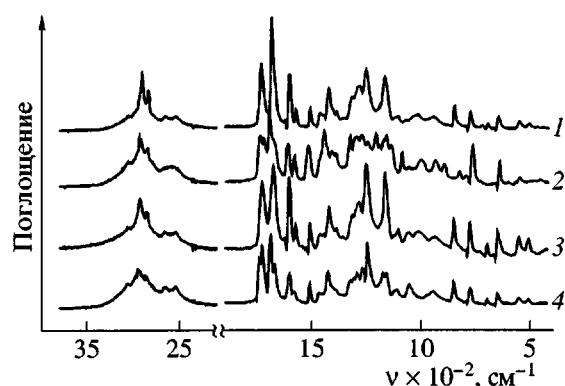
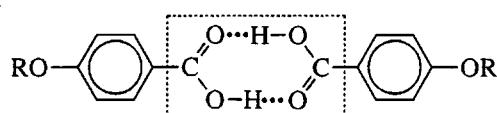


Рис. 1. ИК-спектры полимеров БК-10ПА (1), ФБК-6ПА (2), БК-6ПА (3) и БК-3ПА (4).

акрилатной группе и более интенсивная полоса при 1684 см^{-1} , связанная с $\nu_{\text{C=O}}$ в боковой цепи. Сильный сдвиг второй полосы $\nu_{\text{C=O}}$ в длинноволновую область указывает на наличие водородного связывания по типу



Дополнительным подтверждением этому служит тот факт, что полоса, отвечающая валентным колебаниям свободной группы OH, в области 3400 см^{-1} отсутствует. Как было отмечено в работе [13] на примере полимера БК-6ПА, интенсивность полосы 1684 см^{-1} сохраняется неизменной во всем интервале существования ЖК-фазы. Переход в изотропное состояние сопровождается падением интенсивности этой полосы с одновременным появлением полосы $\nu_{\text{CO}} = 1705 \text{ см}^{-1}$. Эти данные свидетельствуют о разрушении циклических димеров, формирующих мезогены, и образовании свободных групп COOH.

На термограммах ДСК всех полученных полимеров (рис. 2а, 2б) наблюдается характерный перегиб в области стеклования и эндотермический пик, соответствующий переходу ЖК-фаза–изотропный расплав. На основе полученных термограмм была построена зависимость температур фазовых переходов от длины связки (рис. 3), из которой следует, что на температуру изотропизации длина алифатической связки не оказывает значительного влияния, а изменение температуры стеклования наиболее резко выражено в ряду полимеров с короткими связками.

На дифрактограммах полимеров (рис. 2в, 2г) наблюдается малоугловой рефлекс и соответст-

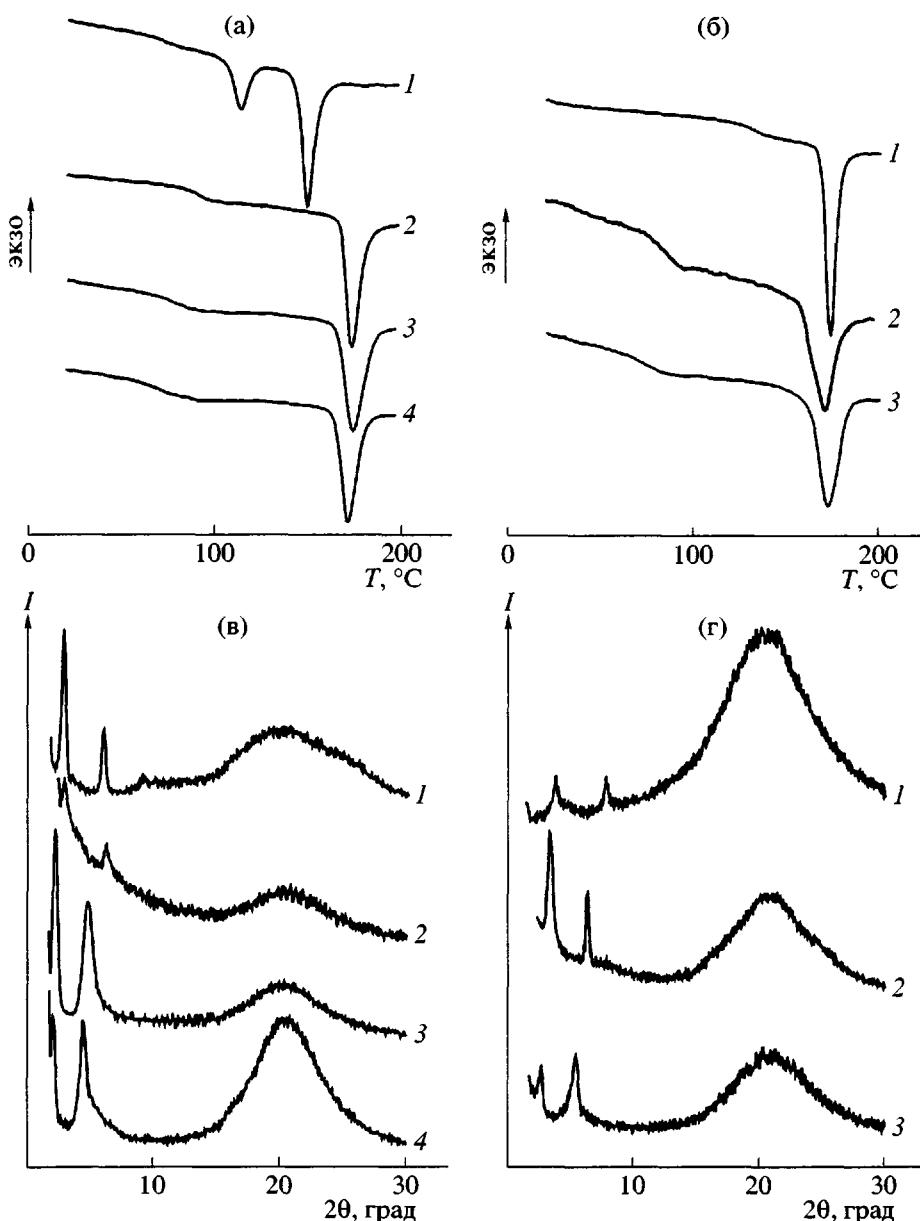


Рис. 2. Термограммы (а, б) и дифрактограммы (в, г) полимеров. а, в: 1 – ФБК-6ПА, 2 – БК-6ПА, 3 – БК-10ПА, 4 – БК-12ПА; б, г: 1 – БК-3ПА, 2 – БК-7ПА, 3 – БК-11ПА.

вующий ему рефлекс, являющийся вторым порядком отражения (а в случае ФБК-6ПА – и третьего порядка отражения), в сочетании с аморфным гало в больших углах. Такая картина указывает на наличие смектической фазы во всех исследованных полимерах. По положениям малых угловых рефлексов были определены значения межплоскостного расстояния d , представленные на рис. 4 в виде зависимости от длины гибкой развязки. Обращает на себя внимание тот факт, что для полимеров с нечетным количеством метиленовых групп в гибкой развязке характерна мень-

шая величина межплоскостного расстояния (табл. 3). Сопоставив линейные размеры боковой части l (нм), состоящей из алифатического участка и мезогенного фрагмента, с величиной d , мы построили модель расположения мезогенных групп в слое (рис. 5а). Средний наклон боковой части по отношению к плоскости слоя ($\angle\alpha$ на рис. 5а) для полимеров четного ряда ($n = 6, 10, 12$) определяли по формуле

$$\sin \alpha = \Delta d / \Delta l = B / 0.254,$$

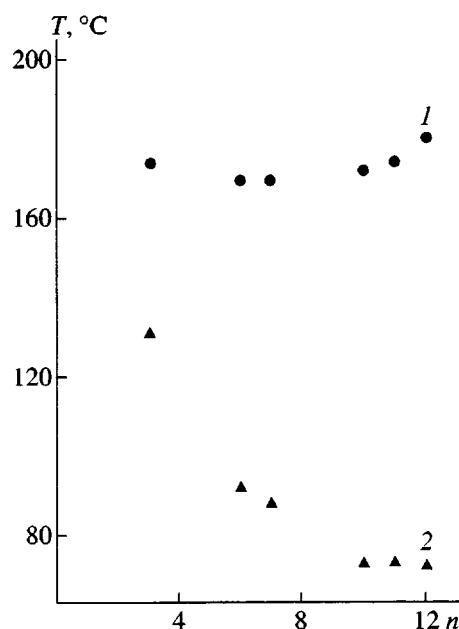


Рис. 3. Зависимость температур фазовых переходов от длины спейсера: 1 – переход жидккий кристалл–изотроп, 2 – стеклование.

где B – тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой (рис. 4)

$$\alpha = 56^\circ (\pm 3^\circ)$$

Угол наклона мезогенных фрагментов по отношению к плоскости слоя ($\angle\beta$ на рис. 5а) рассчитывали по фоторентгенограммам ориентированных образцов (рис. 6а). Его величина составила $\sim 40^\circ$. На фоторентгенограммах ориентированных образцов в области больших углов рассеяния наблюдается “четырехточечная” картина, а на экваторе концентрируются узкие малоугловые рефлексы. Эти данные являются свидетельством образования смектической C -фазы, в которой мезогенные группы имеют согласованный наклон и происходит регулярное чередование знака угла наклона так, как это показано на рис. 7.

Отметим, что исключением в исследованном гомологическом ряду полимеров является БК-3ПА, фоторентгенограмма которого приведена на рис. 6б. Сгущения малоугловых рефлексов на экваторе текстуррентгенограмм в сочетании с мериодиональным расположением широкоуглового аморфного гало указывает на образование смектической A -фазы. Модель расположения мезогенов в слое для этого полимера представлена на рис. 5б.

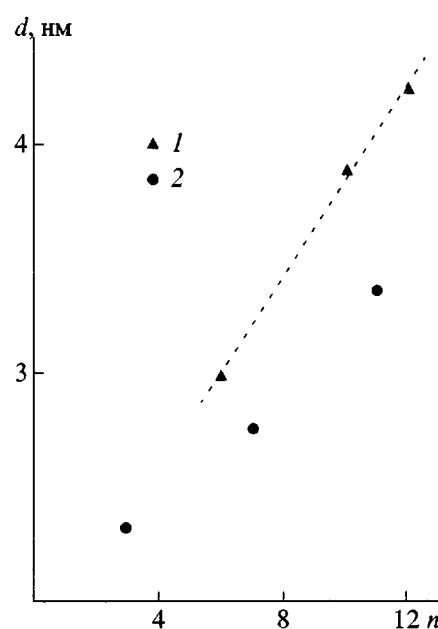


Рис. 4. Зависимости межслоевого расстояния от длины спейсера для полимеров с четным (1) и нечетным (2) числом групп CH_2 .

Таким образом, можно утверждать, что, как и в случае “обычных” гребнеобразных ЖК-полимеров, введение полимерной цепи в водородно-связанные системы существенным образом способствует смектическому мезоморфизму, в то время как в соответствующих мономерных соединениях обязательно присутствует нематическая фаза (табл. 2). В гомологическом ряду исследованных соединений прослеживается ярко выраженная тенденция к образованию наклонной смектической SmC_a -фазы, в которой имеет место регулярное изменение угла наклона водородно-связанного мезогенного фрагмента по отношению к плоскости слоя, в которой преимущественно должны располагаться полимерные цепи

Таблица 3. Значения межплоскостного расстояния для исследуемых полимеров при комнатной температуре

Полимер	2θ , град	d, нм
БК-3ПА	3.809	2.32
БК-6ПА	2.964	2.98
ФБК-6ПА	2.973	2.97
БК-7ПА	3.322	2.66
БК-10ПА	2.243	3.89
БК-11ПА	2.633	3.36
БК-12ПА	2.555	4.23

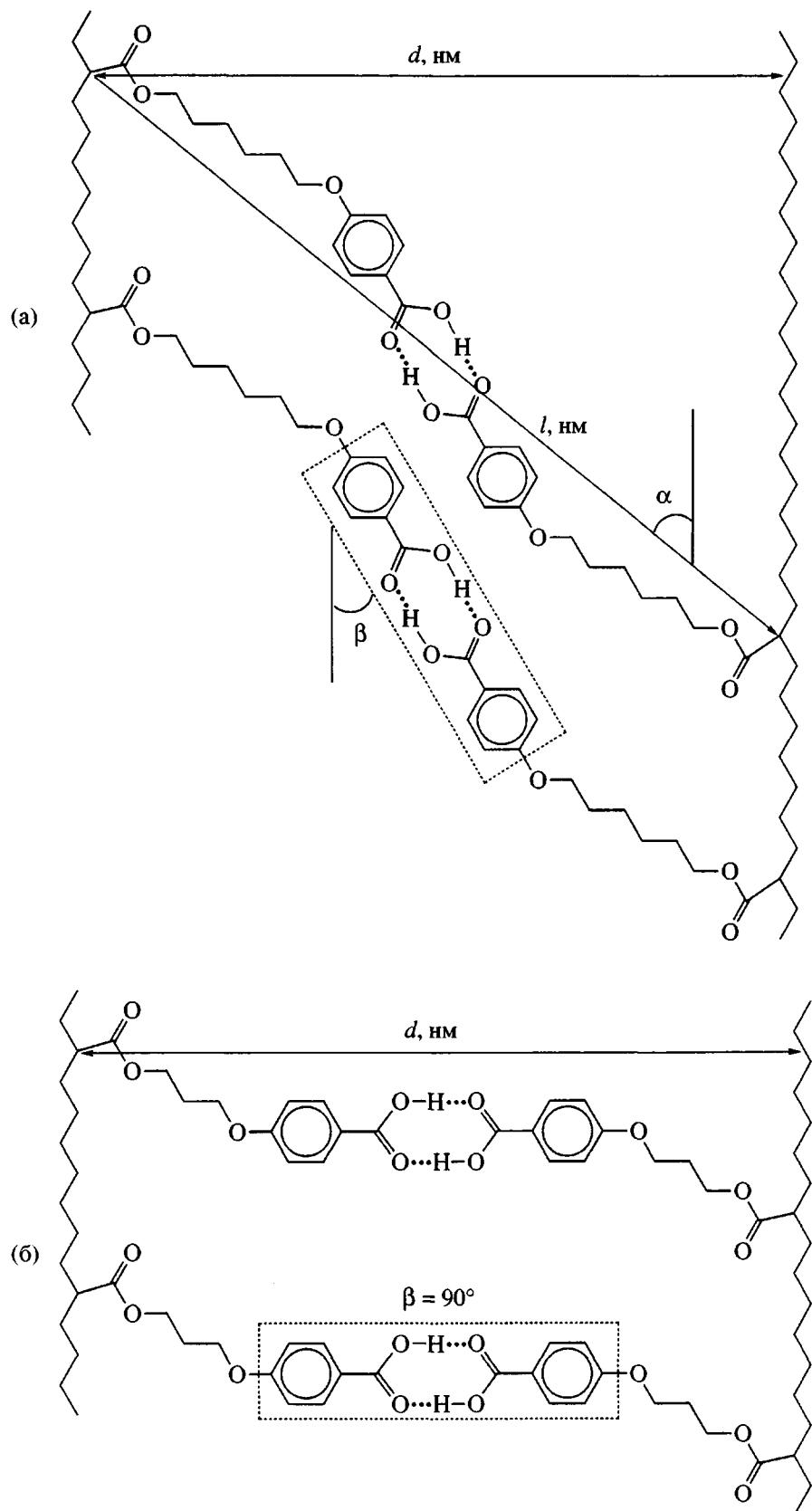


Рис. 5. Модели слоевой упаковки в полимерах с четным (а) и нечетным (б) числом групп CH_2 в спейсере.

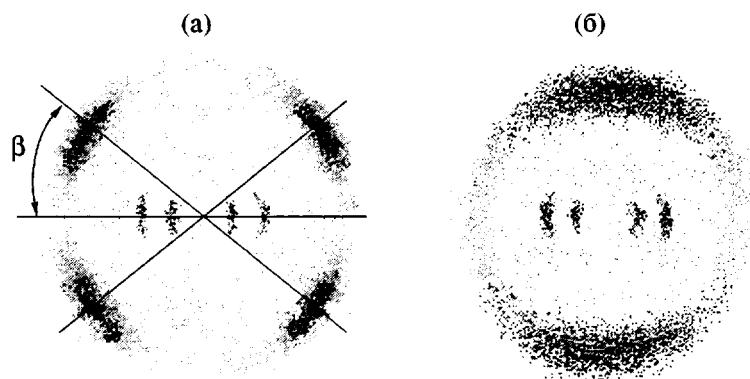


Рис. 6. Абрисы текстуррентгенограмм полимера БК-6А (а) и БК-3А (б).

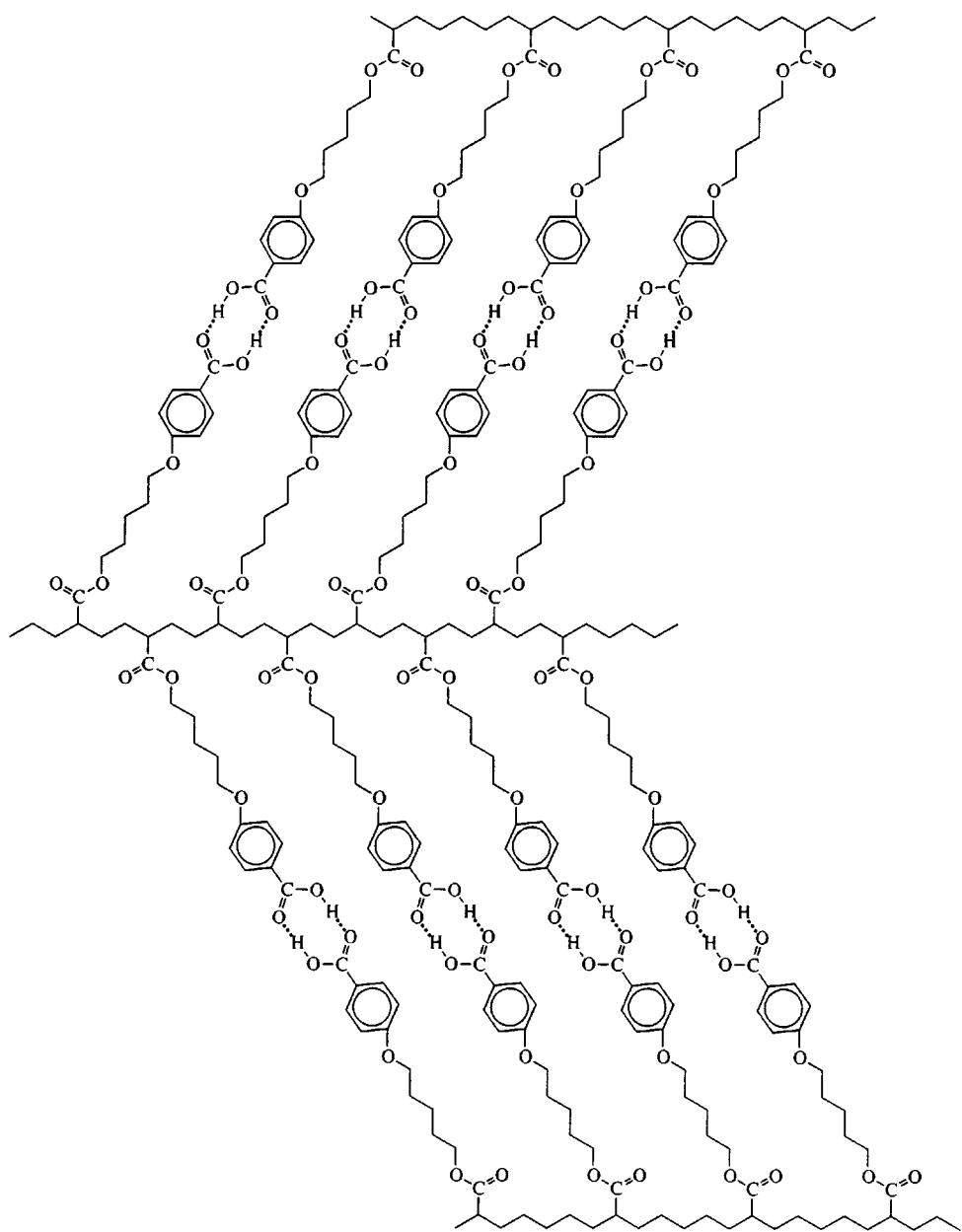


Рис. 7. Модель упаковки смектической *C*-фазы.

(рис. 5а и 7). Одновременно с этим такие мезогеноподобные и анизотропно расположенные фрагменты определяют структуру узлов плотной пространственной сетки, пронизывающей весь объем полимерной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lai Long-Li, Lee Long-Je, Wang Eshin, Su Feng-Ya // Liq. Cryst. 2001. V. 28. № 3. P. 381.*
2. *Shibaev P.V., Jensen S.L., Andersen P., Schaumburg K., Plaksin V. // Macromol. Rapid. Commun. 2001. V. 22. № 7. P. 493.*
3. *Paleos C.M., Tsiourvas D. // Liq. Cryst. 2001. V. 28. № 8. P.1127.*
4. *Nishikawa E., Samulski E.T. // Liq. Cryst. 2000. V. 27. № 11. P.1457.*
5. *Fillipov A.P., Andreeva L.N., Barmatov E.B., Barmatova M.V., Kremer F., Shibaev V.P. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 17. P. 2591.*
6. *Barmatov E.B., Бобровский А.Ю., Барматова М.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1769.*
7. *Talroze R.V., Shandryuk G.A., Kuptsov S.A., Koval M.A., Merekalov A.S., Platé N.A., Bezborodov V.S., Terentjev E.M. // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Division Polym. Chem. 1999. V. 40. № 2. P. 1123.*
8. *Shibaev P.V., Schaumburg K., Plaksin V. // Chem. Mat. 2002. V. 14. № 3. P. 959.*
9. *Xu Hui, Kang Ning, Xie Ping, Zhang Rong-Ben, Xu Du-an-Fu // Liq. Cryst. 2000. V. 27. № 2. P. 169.*
10. *Kawakami T., Kato T. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 14. P. 4475.*
11. *Merekalov A.S., Kuptsov S.A., Shandryuk G.A., Talroze R.V., Bezborodov V.S., Terentjev E.M. // Liq. Cryst. 2001. V. 28. № 4. P. 495.*
12. *Portugall M., Ringsdorf H., Zentel R. // Makromol. Chem. 1982. B. 183. № 10. S. 2311.*
13. *Шандрюк Г.А., Коваль М.В., Купцов С.А., Сасновский Г.М., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 434.*

Structure and Thermal Behavior of Hydrogen-Bonded Liquid-Crystalline Polymers

A. M. Shatalova*, G. A. Shandryuk*, G. N. Bondarenko*, S. A. Kuptsov,
R. V. Tal'roze*, and N. A. Platé***

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

**Moscow State Pedagogical University,
ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119992 Russia

Abstract—Acrylic LC monomers based on derivatives of alkoxybenzoic acids with a variable aliphatic spacer length and their related polymers were synthesized and studied by IR spectroscopy, DSC, and X-ray diffraction. For all the research subjects, the formation of hydrogen-bonded dimers between alkoxybenzoic acid fragments was shown to bring about the development of LC structures. It was demonstrated that the length of an aliphatic spacer and the odd–even effect influence the structure of a mesophase and the temperatures of phase transitions. It was disclosed that, upon transition from the studied low-molecular-mass compounds to the corresponding polymeric systems, a tendency toward development of smectic packing appears and the smectic C-phase becomes predominant.