

УДК 541.64:536.7:539.2

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В ПОЛИМЕРНЫХ ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ СИСТЕМАХ¹

© 2004 г. А. М. Шаталова*, Г. А. Шандрюк*, М. Б. Бодягин**, С. А. Кущев*,
Н. Крессе**, С. И. Торгова***, Р. В. Тальрозе*, Н. А. Платэ*

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

** Institut für Physikalische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Mühlpforte 1, D-06108 Halle/Saale, Germany

***Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей
103787 Москва, ул. Б. Садовая, 1/4

Поступила в редакцию 25.03.2004 г.
Принята в печать 12.07.2004 г.

Методами рентгенографического анализа, ДСК и поляризационной оптической микроскопии изучены структура мезофаз и фазовые равновесия в смесевых композициях на основе поли-4-(*n*-акрилоилоксиаллокси)бензойных кислот и пиридинов различного химического строения. В отличие от *пара*-замещенных пиридинов, образующих с указанными поликислотами смешанные водородно-связанные комплексы, 2,5-замещенные пиридины формируют комплексы весьма ограниченно. Введение дополнительного акцептора протонов в молекулы 2,5-замещенных пиридинов стимулирует комплексообразование и, как следствие, формирование ЖК-фаз различных структурных типов.

ВВЕДЕНИЕ

Водородные связи стабилизируют мезогенные структуры и способствуют тем самым формированию ЖК-фаз [1–7]. Одним из наиболее типичных примеров являются алcoxобензойные кислоты, молекулы которых образуют мезогенные ассоциаты между себе подобными молекулами (симметричные димеры) или с инородными молекулами, являющимися акцепторами протонов (несимметричные димеры). Для классических систем типа бензойная кислота–пиридин было продемонстрировано влияние константы Гаммета на относительную стабильность мезофазы в димерных системах [8]. Так, при сравнении свойств пар на основе 4-гексилоксилипидина и бензойных кислот различного химического строения было обнаружено, что максимум стабильности мезофазы в водородно-связанной (Н-связанной) системе достигается при наличии в молекуле кисло-

ты заместителя, обладающего слабыми электрон-акцепторными свойствами. С ростом константы Гаммета водородное связывание усиливается, хотя “чрезмерное” усиление разделения зарядов приводит к образованию пиридиниевых солей, уже не проявляющих ЖК-свойств.

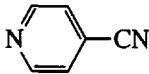
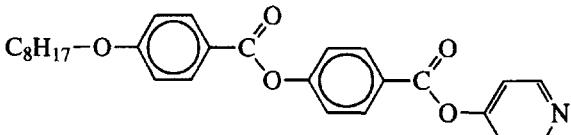
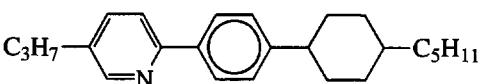
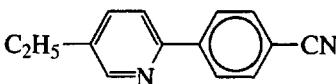
Однако, если для низкомолекулярных систем обнаруженные закономерности имеют предсказательную ценность, то для Н-связанных полимеров, образующих ЖК-фазы, такие данные просто отсутствуют. Последнее указывает на необходимость проведения систематического исследования ЖК-фаз в Н-связанных полимерах и смесевых композициях на их основе, чтобы получить соответствующие корреляции и установить роль химического строения компонентов на стабилизацию ЖК-фазы в полимерных системах.

В этой связи цель настоящего исследования заключалась в изучении влияния химического строения Н-связанного ЖК-полимера, а также строения производных пиридина на структуру мезофазы и ее стабильность в смесевых композициях. В качестве основных объектов исследования были выбраны поли-4-(*n*-акрилоилоксиаллокси)бензой-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32957), фонда BMWF (грант RUS 00-193), а также гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-1598.2003.3).

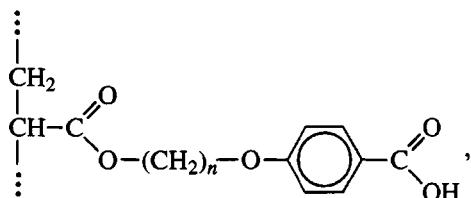
E-mail: shalinka@mail.ru (Шаталова Алина Михайловна).

Химическое строение молекул пиридинов, типы мезофаз и температуры фазовых переходов

Производные пиридина	Структура и фазовые переходы, °C
П-1	 <i>Cr 81 I</i>
П-2	 <i>Cr 126 SmA 138.6 N 145.5 I</i>
П-3	 <i>Cr 50.6 CrG 71.7 SmB 96.2 N 180.5 I</i>
П-4	 <i>Cr 71.3 I; (I 41 N)*</i>

Примечание. *Cr* – кристалл, *CrG* – кристаллическая *G*-фаза, *SmA* – смектик *A*, *SmB* – смектик *B*, *N* – нематик, *I* – изотропный расплав. Звездочкой отмечена монотропная фаза.

ные кислоты (**БК-*n*ПА**) с различной длиной алифатической связки общей формулы



где $n = 3, 6, 10, 12$.

Исследовали также производные пиридинов, а именно, 4-цианопиридин (**П-1**), 4-(4-*n*-октилокси-фенилоксикарбонил)фенилпиридин-4-карбоксилат (**П-2**), 2-[4-(пентил-циклогексил)фенил]-5-пропилпиридин (**П-3**) и 2-[4-цианофенил]-5-этилпиридин (**П-4**). Химическое строение производных пиридина, а также основные характеристики мезофаз и температуры фазовых переходов приведены в таблице. Выбор низкомолекулярных систем указанного строения объясняется тем, что при переходе от П-1 и П-2 к П-3 и П-4 возможно существенное изменение в характере организации Н-связанных комплексов пиридиновых молекул с полимером. Молекулы П-1 и П-2 с заместителями в *пара*-положении пиридинового кольца должны образовывать водородные связи с макромолекулами стерически более свободно, достраивая боковые цепи вдоль их осей. Формирование Н-связей П-3 и П-4 с полимером стериче-

ски менее выгодно, а сама молекула пиридина должна располагаться под большим углом к боковому ответвлению макромолекулы. Помимо этого наличие группы CN в молекуле пиридина П-1 и П-4 означает появление в ней дополнительного (к атому азота в пиридиновом кольце), хотя и слабого, акцептора протона. Все это в целом позволяет получить представление об основных структурных закономерностях формирования Н-связанных комплексов пиридинов с полимерами и о принципах стабилизации ЖК-фаз при изменении строения макромолекул полимерной кислоты и низкомолекулярных акцепторов протонов.

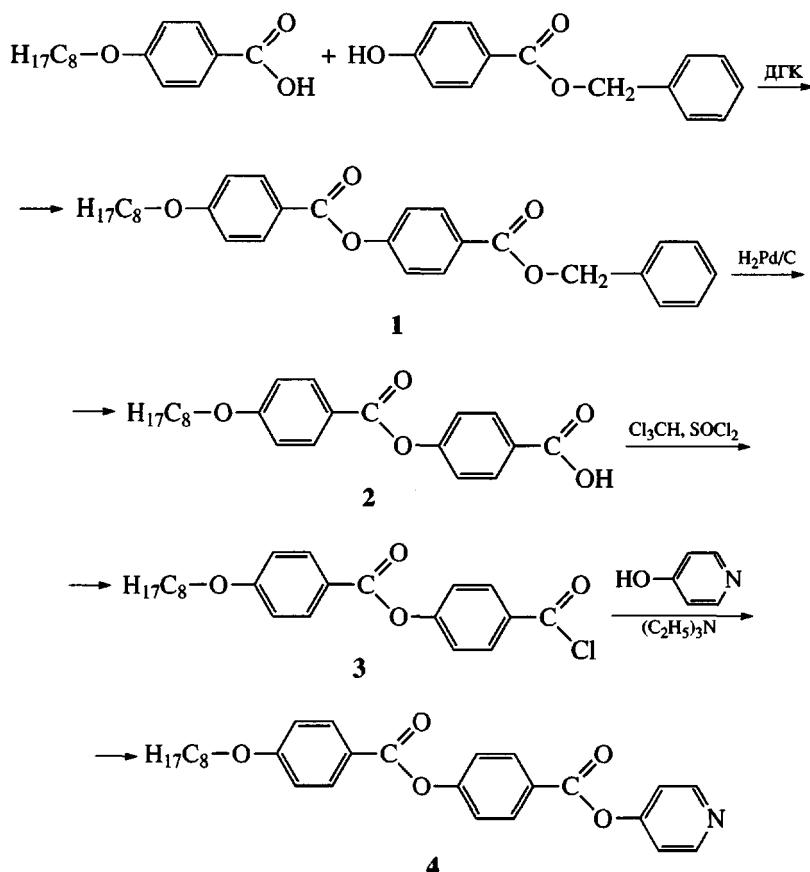
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры БК-*n*ПА

Мономеры, 4-(*n*-акрилоилоксиалкокси)бензойные кислоты (**БК-*n*А**), получали в соответствии с методикой [9]. Синтез полимеров БК-*n*ПА 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.

Пиридин П-2

Синтез проводили по следующей схеме:



(ДГК – дициклогексилкарбодиимид).

1 моль 4-(октилокси)бензойной кислоты (“Aldrich”) растворяли в хлористом метилене (~250 мл на 10 г вещества), в раствор добавляли 1 моль бензилового эфира 4-гидроксибензойной кислоты (“Aldrich”) и 1.1 моль ДГК. Раствор оставляли в закрытой колбе на сутки при перемешивании при комнатной температуре. Выпавший осадок мочевины отфильтровывали, а раствор упаривали. Продукт перекристаллизовывали из этанола. Выход продукта 1 с $T_{\text{пл}} = 63^{\circ}\text{C}$ составил 60%.

Далее продукт 1 растворяли в этилацетате (1 л на 20 г вещества), добавляли палладиевый катализатор (2 г на 20 г вещества) и в течение ~4 ч раствор перемешивали в смесителе в среде водорода под избыточным давлением 1 атм. После этого реакционную смесь отфильтровывали от катализатора, а этилацетат отгоняли под вакуумом. Выход образующегося промежуточного продукта 2 равен 90%.

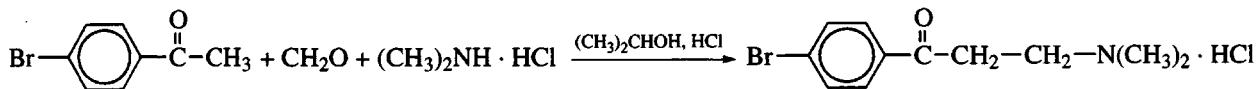
Для получения продукта 3 в 50 мл хлороформа и 5 мл хлористого тионила растворяли 5 г продукта 2, после чего раствор кипятили с обратным хо-

лодильником ~5 ч. Реакционную смесь упаривали на роторном испарителе, а в сухой остаток добавляли 50 мл абсолютного толуола, который отгоняли на испарителе, но без вакуума (чтобы избавиться от остатков хлористого тионила).

6.66 ммоля сухого остатка продукта 3 растворяли в 10 мл ТГФ, а затем добавляли в раствор, содержащий раствор 7.3 ммоля гидроксиридина в 50 мл ТГФ и 7.5 ммоля триэтиламина. Смесь перемешивали при нагревании до 60°C с обратным холодильником в течение 24 ч, а образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали горячим толуолом. Толуол отгоняли на роторном испарителе, а полученное кристаллическое вещество перекристаллизовывали из изопропанола несколько раз. Выход П-2 составил 35%.

Пиридин П-4

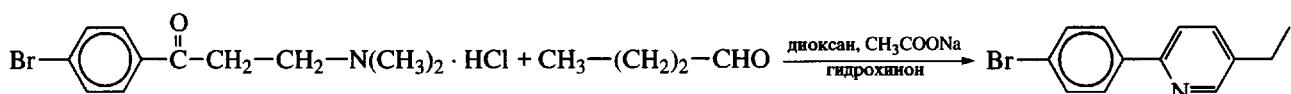
П-4 получали путем трехстадийного синтеза. На первой стадии синтезировали гидрохлорид 4-бром-β-диметиламинопропиофенона (соль Манниха):



В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 30.3 г (0.15 моля) *n*-бромацетофенона, 7.66 г (0.25 моля) параформа, 12.35 г (0.15 моля) хлоргидрата диметиламина, 75 мл изопропилового спирта и 0.025 мл соляной кислоты, соблюдая указанный порядок. Смесь кипятили при перемешивании 6–7 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, не прекращая переме-

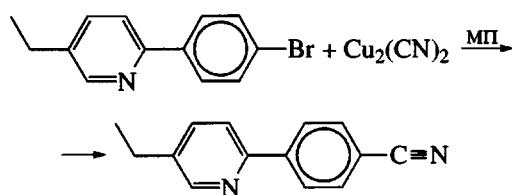
шивания, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 25 мл изопропилового спирта и сушили до постоянной массы в вакуумном сушильном шкафу при 30–40°C в течение 4–6 ч. Выход продукта составил 34.9 г, $T_{пл} = 193^{\circ}\text{C}$.

На второй стадии синтезировали 5-этил-2-(4'-бромфенил)пиридин:



В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 29.3 г (0.1 моля) соли Манниха, 450 мл диоксана, 10.8 мл (0.12 моля) свежеперегнанного масляного альдегида, 1.37 г (0.01 моля) ацетата натрия и 0.1 г (0.0009 моля) гидрохинона. Реакционную смесь кипятили при перемешивании 4–5 ч. Затем охлаждали до 40°C и при перемешивании добавляли 21.5 г (0.3 моля) гидрохлорида гидроксиламина и 45 мл воды. Далее реакционную смесь кипятили еще 8–10 ч. После этого обратный холодильник заменяли на нисходящий и отгоняли 300 мл диоксана. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, добавляли 250 мл воды и затем доводили раствор до pH 8–9 добавлением водного раствора гидроокиси натрия. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой до нейтральной реакции промывных вод. Осадок сушили до постоянной массы в вакуумном сушильном шкафу при 30–40°C. Полученный осадок растворяли в толуоле, пропускали через слой силикагеля, а затем толуол отгоняли на роторе. Осадок дважды перекристаллизовывали из ацетона. Выход целевого продукта составил 18.9 г (71%).

Конечный продукт синтезировали по следующей методике:

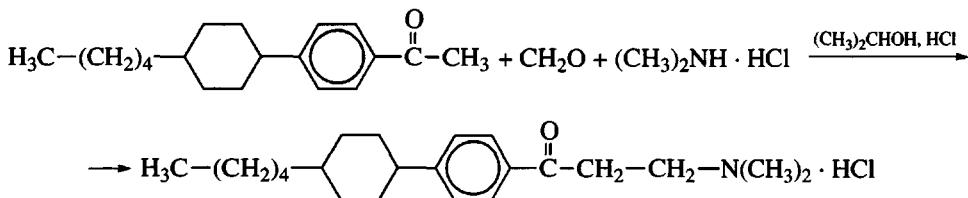


(МП – N'-метил-2-пирролидон).

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 18.6 г (0.07 моля) 5-этил-2-(4'-бромфенил)пиридина, 7.7 г (0.04 моля) цианистой меди и 40 мл МП. Смесь кипятили 4–5 ч до отсутствия исходного соединения по ТСХ. Смесь охлаждали до 35°C, добавляли 140 мл водного раствора аммиака и перемешивали в течение 5 ч. Затем смесь охлаждали до 5°C, отфильтровывали, промывали аммиаком, водой и сушили на воздухе. Полученную пасту растворяли при 50°C в 80 мл толуола, пропускали через силикагель, который промывали 120 мл толуола. Толуол отгоняли на роторе, а остаток перегоняли. Основную фракцию собирали при 195–200°C и остаточном давлении 3 мм рт. ст. Целевой продукт кристаллизовали из этилового спирта, затем из гексана. Выход П-4 составил 6.7 г.

Пиридин П-3

Синтез проводили в две стадии через соль Манниха:



Первую стадию синтеза соли Манниха вели аналогично тому, как это описано выше, с той разницей, что вместо *n*-бромацетофенона в реакцию был взят 4-(4-*n*-амилциклогексил)ацетофенон. Выход 77%, $T_{\text{пл}} = 180^\circ\text{C}$.

Вторую стадию проводили аналогично стадии 2 предыдущей схемы, только вместо масляного альдегида использовали валериановый альдегид. Выход конечного продукта составил 56%.

Калориметрические исследования выполняли 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 вели 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.

Продукты идентифицировали по ЯМР и ИК-спектрам, а также по результатам микроанализа.

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. Текстуррентгенограммы ориентированных образцов (в виде пленок) в больших и малых углах получали на установке "ИРИС-3" (излучение CuK_α , Ni-фильтр, съемка на прохождение на плоскую кассету).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеры ряда БК-*n*ПА, за исключением БК-3ПА, образуют смектическую фазу C_A в широком интервале температур между T_c и температурой

перехода SmC_A в изотропную фазу [10]. Пиридин П-1 сам по себе не образует жидкого кристалла, но при смешении с полимерами БК-*n*ПА ЖК-фаза появляется в широком интервале температур и составов. На рис. 1 в качестве примера приведена фазовая диаграмма смесевой композиции БК-6ПА с П-1. Наличие максимума на фазовой диаграмме, отвечающего характеристическому составу 1 : 1, свидетельствует об образовании ассоциатов между компонентами смеси. В этой системе, как показывает текстуррентгенограмма (рис. 2а), на которой экваториальные малоугловые рефлексы сочетаются с "четырехточечным"

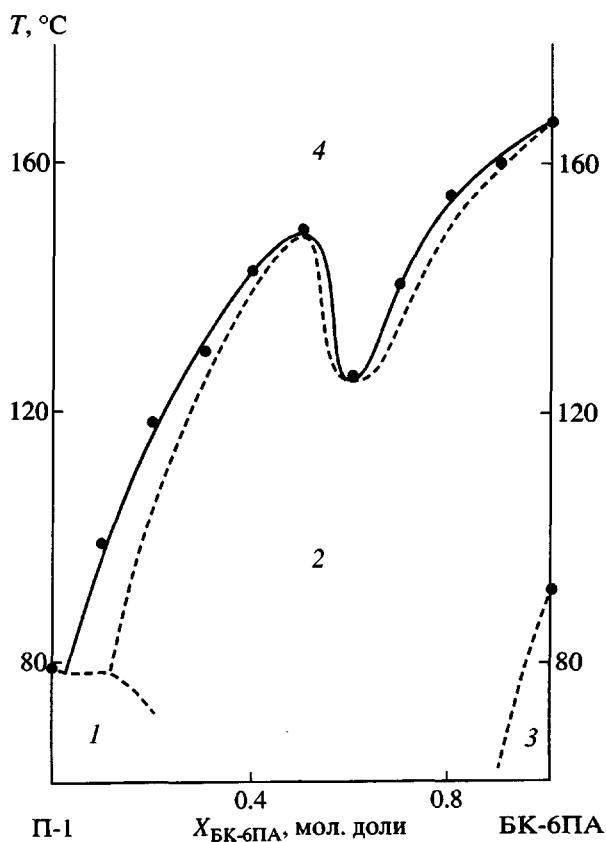
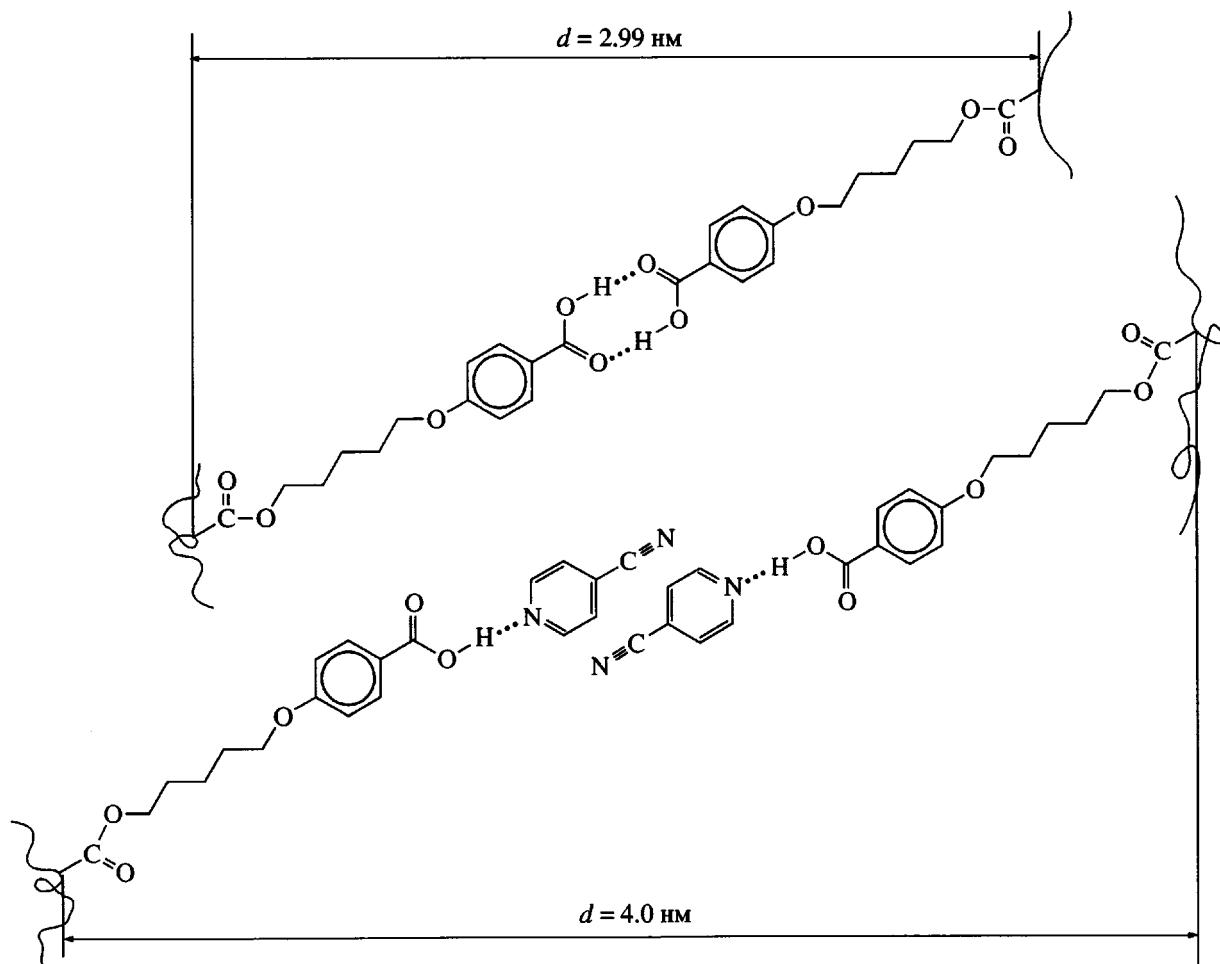


Рис. 1. Фазовая диаграмма смеси БК-6ПА и П-1: 1 – кристаллическая фаза, 2 – смектическая C_A -фаза, 3 – стекло, 4 – изотропная фаза.

распределением диффузного гало, формируется *SmC*-фаза. Угол наклона мезогенных фрагментов в слое составляет величину 40° , что находится в хорошем согласии с углом наклона мезогенных фрагментов в чистом полимере [10]. При этом, как видно из кривых рентгеновской дифракции (рис. 2б), по мере увеличения содержания пиридина в составе смеси положение малоуглового рефлекса смещается в область меньших углов, и соответствующее значение межплоскостного рас-

стояния в смектической *C*-фазе смеси состава 1 : 1 составляет 4.0 нм, что на 0.9 нм превышает соответствующее расстояние в смектической *C*-фазе исходного полимера.

Сравнение значений межплоскостных расстояний, отвечающих размеру слоя в полимере и его комплексе с П-1 (1 : 1), позволяет предложить модель структуры слоя, образующегося в *SmC*-фазе комплекса.



Молекулы П-1 разрушают водородные связи между карбоксильными группами в боковых ответвлениях макромолекул и, внедряясь в сетку, образуют водородные связи со свободными группами COOH. В результате формируется новая ЖК-система. При этом в силу наличия группы CN в молекуле пиридина, характеризующейся большим дипольным моментом, образование слоя в рамках этой модели происходит с перекрыванием фрагментов молекул пиридина таким образом,

чтобы понизить вклад электростатического взаимодействия в общую энергию системы. Видно, что расчетное значение межплоскостного расстояния, равное 4.0 нм, хорошо согласуется с экспериментально полученным значением d (4.0 нм).

Возникает вопрос, в какой степени размер молекулы *пара*-замещенного пиридина может оказывать влияние на формирование Н-связанного комплекса. Ответ на этот вопрос дают фазовые

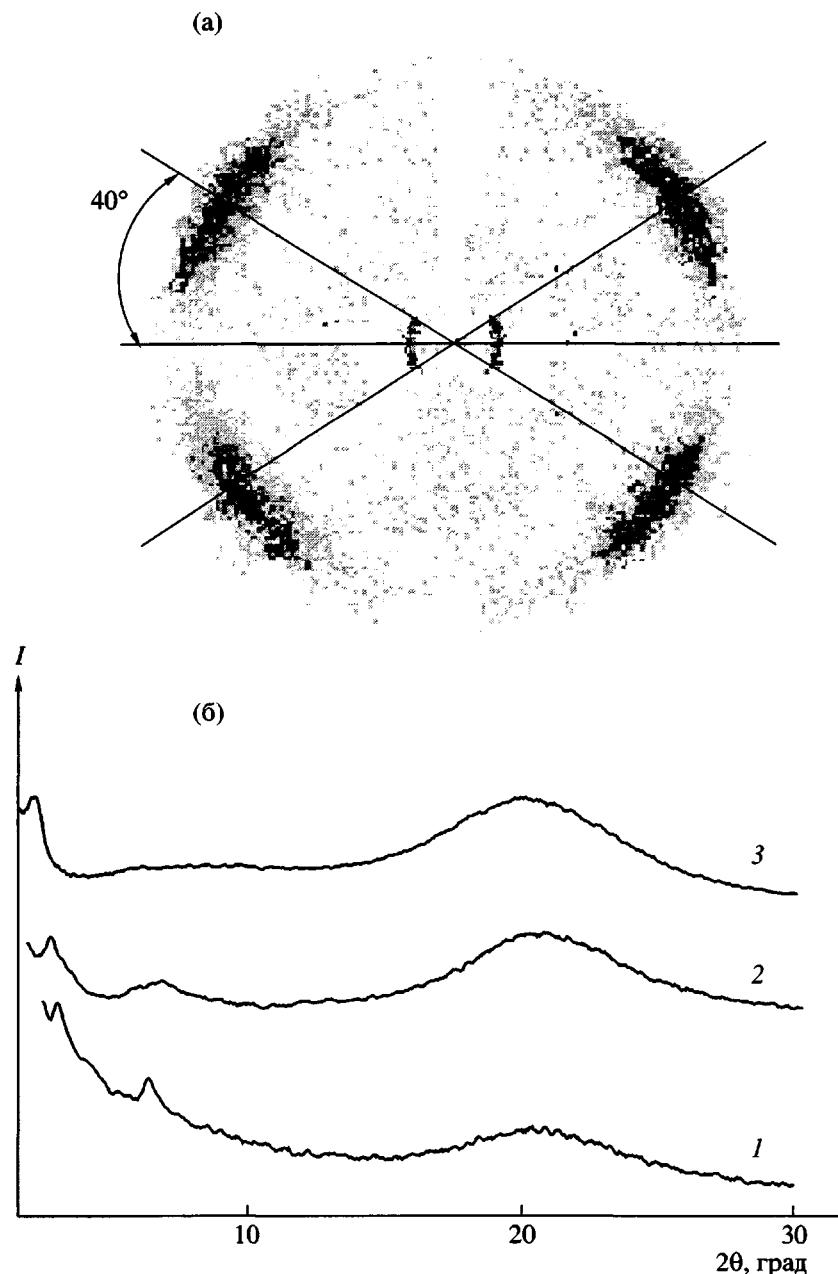
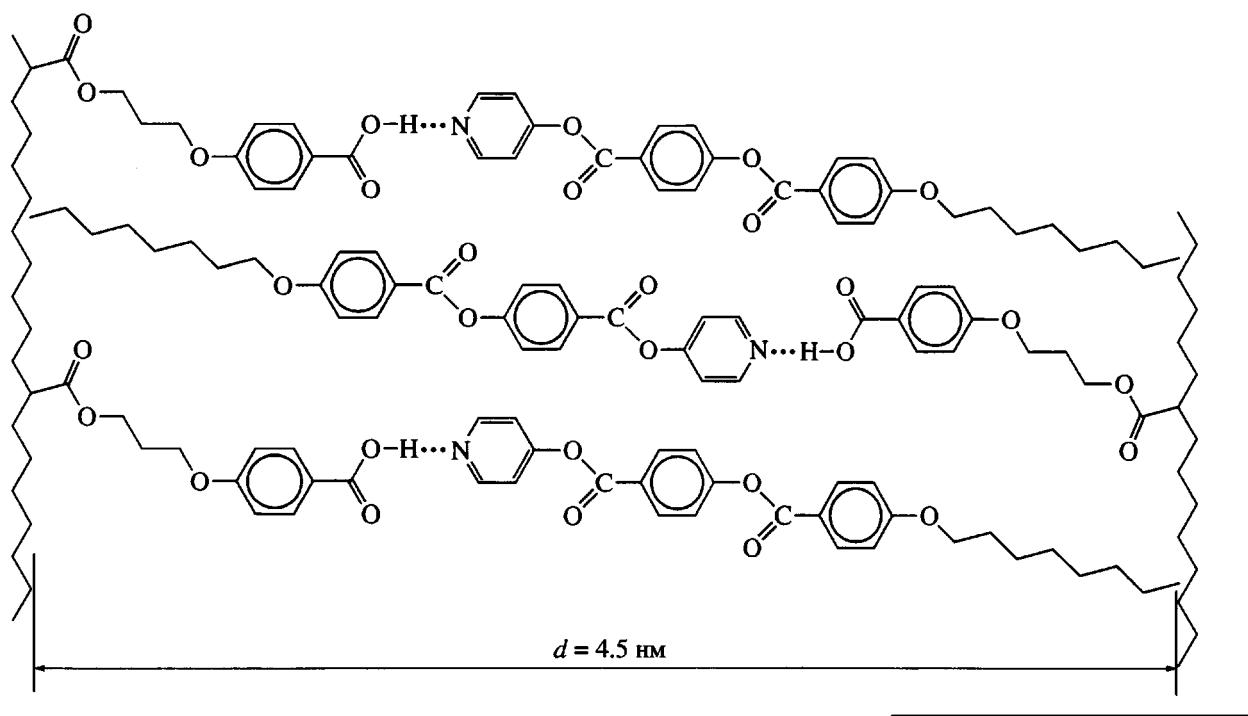


Рис. 2. Текстуррентгенограмма смеси БК-6ПА и П-1 (1 : 1) (а) и кривые рентгеновской дифракции смесей различного состава (б): 1 – БК-6ПА, 2 – смесь состава 4 : 1, 3 – смесь состава 1 : 1.

диаграммы, приведенные на рис. 3. Основная особенность смесевых композиций П-2 со всеми исследованными полимерами – образование Н-связанного комплекса, главным признаком которого является наличие максимума на фазовой диаграмме, а температура изотропизации, отвечающая этому максимуму, существенно превышает температуры соответствующих фазовых переходов в исходных компонентах. Поскольку полимер БК-ЗПА сам по себе образует SmA-фазу, то в сме-

севой композиции имеет место полное смешение, а характеристический комплекс индуцирует помимо SmA-фазы еще и высокотемпературную нематическую фазу (рис. 3а). Характерный для SmA-структурой вид текстуррентгенограммы этого комплекса, на которой аморфное гало концентрируется на экваторе, а малоугловые слоевые рефлексы на меридиане, позволяет построить модель однослойной ортогональной смектической фазы:



Данные рентгеновской дифракции показывают, что пиридин П-2 полностью встраивается в Н-связанную полимерную матрицу (состав комплекса 1 : 1), а межплоскостное расстояние, соответствующее малоугловому рефлексу и равное 4.48 нм, хорошо согласуется с толщиной слоя 4.5 нм, рассчитанной в рамках модели Н-связанной *SmA*-фазы.

Как и в предыдущем случае, *SmA*-фаза превалирует и в смесевых композициях П-2 с другими полимерами ряда БК-*n*ПА (рис. 3б–3г), хотя сами по себе полимеры образуют наклонную смектическую *C*-фазу [10]. Последнее накладывает определенные условия на равновесие в таких системах. Так, смесевые композиции на основе полимеров со сравнительно короткой алифатической развязкой $n = 3, 6$ (рис. 3а, 3б) имеют достаточно симметричные фазовые диаграммы с максимумом температуры, соответствующим эквимольному составу. Увеличение длины развязки сопровождается смещением максимума в область неэквифункциональных составов (рис. 3в, 3г). Это свидетельствует о снижении стабильности характеристического комплекса в силу падения констант равновесия и усиления роли межмолекулярных взаимодействий. При этом различная топология фаз по обе стороны от максимума способствует появлению асимметрии фазовой диаграммы [11].

Таким образом, *пара*-замещенные пиридины образуют Н-связанные комплексы с полимерами исследуемого ряда. При этом структурный тип мезофазы в комплексе определяется прежде всего не структурой полимера, а набором структур, присущих пиридину.

Существенно иначе ведут себя пиридины, в молекулах которых заместители находятся в 2,5-положении пиридинового кольца. Примером тому служат смесевые композиции полимера БК-6ПА с П-3. Как и П-2, пиридин П-3 проявляет ЖК-свойства и образует три мезофазы. На кривой ДСК присутствуют четыре пика, соответствующие фазовым переходам в П-3 (рис. 4). Последовательность фазовых переходов, наблюдавшихся на рис. 4 (кривая 2), идентифицирована методом рентгеновской дифракции и соответствует следующему типу мезофаз: *Cr* 50.6 *CrG* 71.7 *SmB* 96.2 *N* 180.5 *I*. Как видно, введение до 10 мол. % П-3 в БК-6ПА (кривая 3) лишь незначительно снижает температуру изотропного перехода самого полимера, а также его температуру стеклования (кривая 1). При содержании П-3 более 10 мол. % на кривых ДСК наряду с переходами, отвечающими ЖК-полимеру (кривая 1), появляется эндотермический пик, соответствующий плавлению чистого пиридина (кривая 4). По мере дальнейшего роста количества пиридина в составе смеси на кривых проявляется не только пик, соответствую-

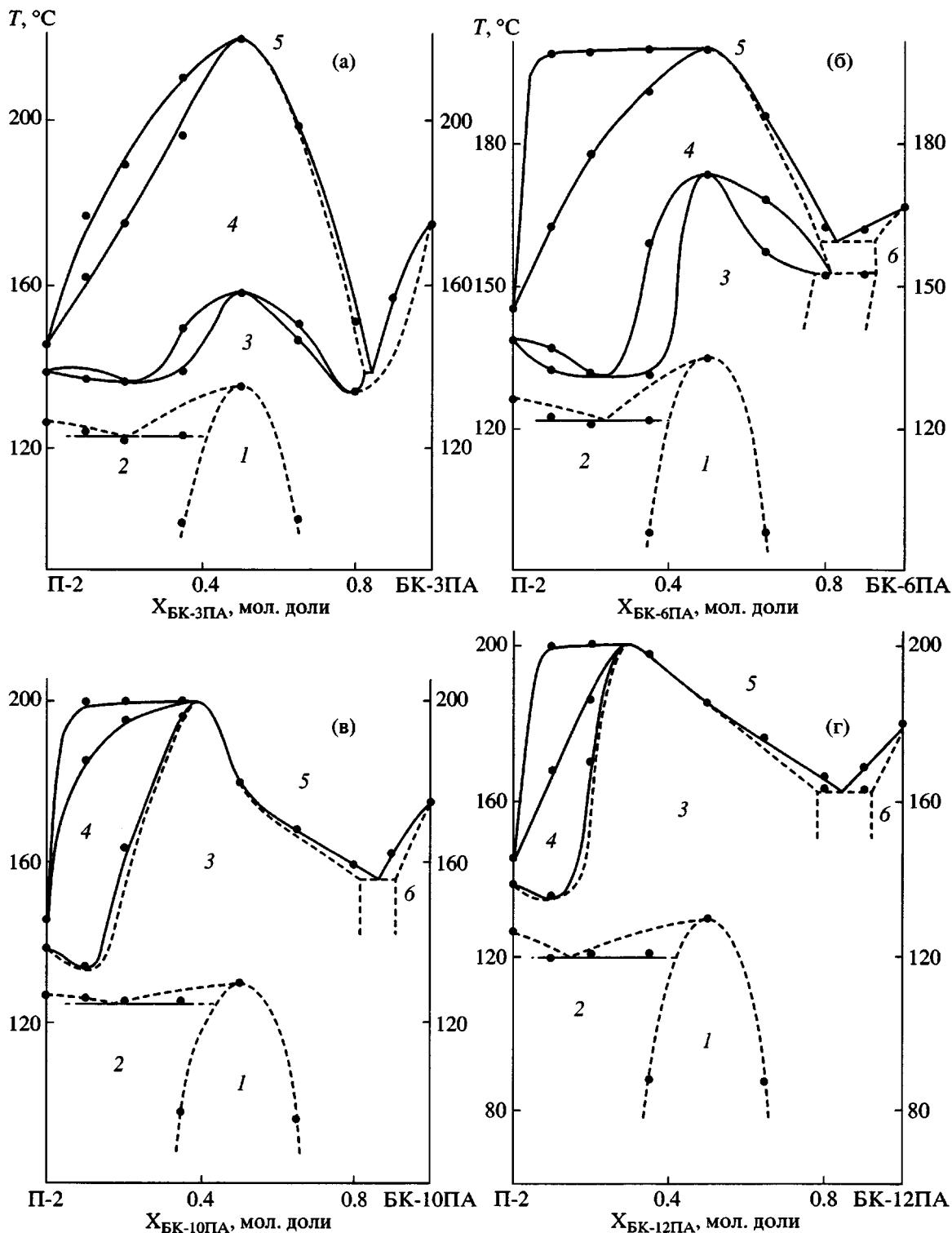


Рис. 3. Фазовые диаграммы смесей БК-*n*ПА и П-2, где *n* = 3 (а), 6 (б), 10 (в) и 12 (г). 1 – смесь фаз, 2 – кристаллическая фаза, 3 – смектическая A-фаза, 4 – нематическая фаза, 5 – изотропная фаза, 6 – смектическая C-фаза.

ющий плавлению кристаллов пиридина, но и пики, отвечающие его переходам в ЖК-состояние (кривая 5). Очевидно, что приведенные данные не

свидетельствуют в пользу формирования Н-связанного комплекса и позволяют утверждать, что по крайней мере при содержании пиридина выше

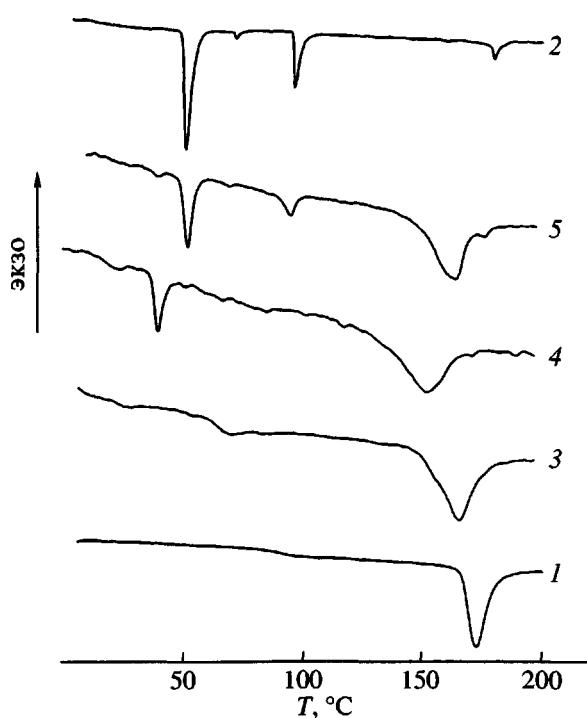


Рис. 4. ДСК-кривые БК-6ПА (1), П-3 (2) и их смесей состава 10 : 1 (3), 5 : 1 (4) и 2 : 1 (5).

10 мол. % в смеси происходит полное фазовое разделение ее компонентов. Последнее хорошо видно на фазовой диаграмме, приведенной на рис. 5.

Ограниченнное смешение находит свое отражение и в структуре смеси при комнатной температуре. В качестве примера на рис. 6 приведена текстуррентгенограмма смеси состава 5 : 1 (БК-6ПА : П-3). В области больших углов рассеяния наблюдается “четырехточечная” картина, а на экваторе концентрируются узкие малоугловые рефлексы с межплоскостным расстоянием $d = 2.9$ нм. Эти данные свидетельствуют о присутствии смектической C-фазы полимера БК-6ПА, в которой слои ориентированы вдоль оси вытяжки волокна, а мезогенные группы внутри слоев имеют соглашенный наклон. При этом, как описано в работе [12], происходит регулярное чередование знака угла наклона мезогенных групп, на что указывает “четырехточечное” распределение интенсивности в больших углах. Одновременно с данными рефлексами на рентгенограмме имеется еще одна группа рефлексов. Наиболее интенсивные из них представлены малоугловым рефлексом с $d = 2.1$ нм, текстурированным в виде “четырехточки”, и узким рефлексом с $d = 0.443$ нм в больших углах, ин-

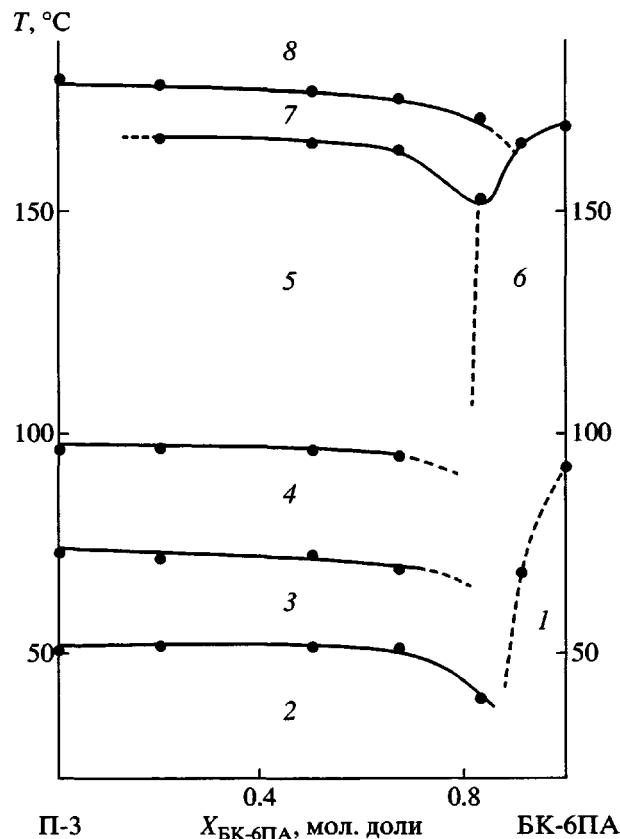


Рис. 5. Фазовая диаграмма смеси БК-6ПА и П-3: 1 – стекло, 2 – кристаллическая фаза + смектическая C-фаза, 3 – кристаллическая G-фаза + смектическая C-фаза, 4 – смектическая B-фаза + смектическая C-фаза, 5 – нематическая фаза + смектическая C-фаза, 6 – смектическая C-фаза + изотропная фаза, 7 – нематическая фаза + изотропная фаза, 8 – изотропная фаза.

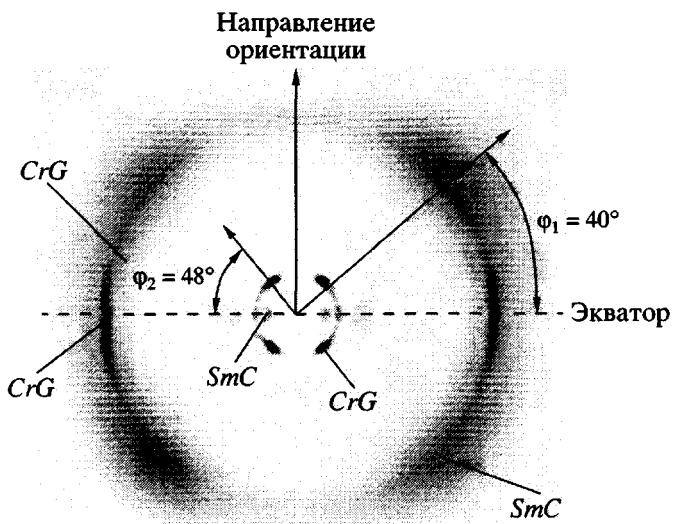


Рис. 6. Текстуррентгенограмма ориентированного волокна, полученного из смеси БК-6ПА и П-3 состава 5 : 1.

тенсивность которого сконцентрирована на экваторе. В рамках современных представлений о структуре упорядоченных смектических фаз и "мягких" кристаллов совокупность приведенных рефлексов дает основание идентифицировать ориентированную фазу П-3 как кристаллическую *G*-фазу, в которой молекулы наклонены по отношению к плоскости слоя, а в плоскости, перпендикулярной директору, упакованы в псевдогексагональную решетку. Периодичность сохраняется внутри слоев и между ними [13].

Таким образом, на текстуррентгенограммах ориентированных образцов смесей БК-6ПА и П-3 при комнатной температуре наблюдаются рефлексы, присущие как *SmC*-фазе полимера, так и *CrG*-фазе П-3. Отметим, что, несмотря на несовместимость компонентов, волокно, сформированное вытяжкой из ЖК-расплава, имеет хорошо ориентированную структуру. При этом ориентированы и полимерный, и низкомолекулярный ЖК-компоненты. Такая организация низкомолекулярного компонента на фоне ориентированного полимера может означать, что, несмотря на фазовое разделение, взаимодействие между компонентами достаточно велико. В данном случае в основе этого взаимодействия лежат, по-видимому, не только, а может быть, и не столько водородные связи, но и π - π -взаимодействие между бензольными кольцами. Кроме того, существенное влияние оказывает анизотропия полимерной матрицы, поскольку попытки получения ориентированного жидкого кристалла из смесевых композиций данного пиридина с аморфными полимерами, такими как ПАК и ПС, способными обеспечить как Н-связывание (ПАК), так и π - π -взаимодействие (ПС), не привели к созданию ориентированных композиций.

Введение группы CN и уменьшение размера молекулы пиридина при сохранении положения атома азота в пиридиновом кольце (П-4) вызывает значительное по сравнению с исходным полимером (рис. 7, кривая 1) снижение температуры перехода (более чем на 30°C) в изотропный расплав (рис. 7, кривая 2) и уменьшение T_c на 47°C. В отличие от П-3 пиридин П-4 сам по себе образует лишь монотропную нематическую фазу (рис. 7, кривые 3 и 3'). При нагревании смеси состава 2 : 1 (БК-6ПА : П-4), полученной после испарения растворителя, на кривой ДСК проявляется пик, отвечающий плавлению кристаллов П-4 (рис. 7, кри-

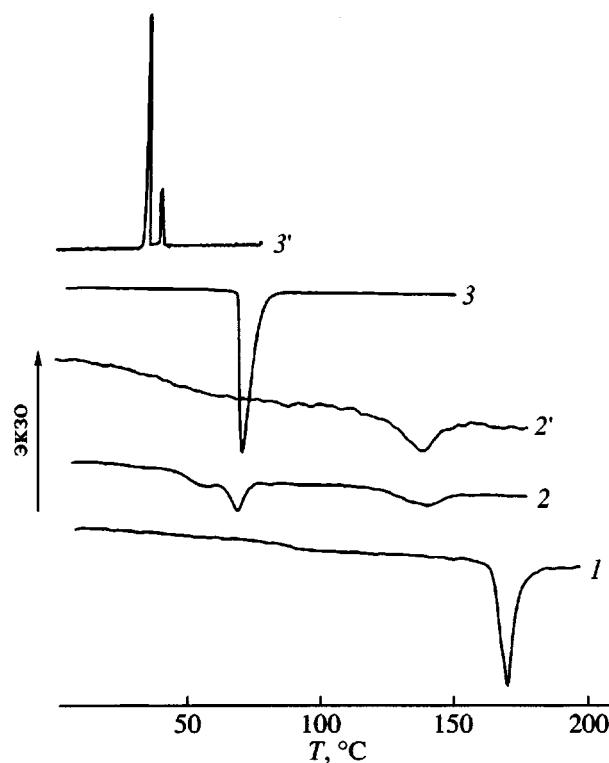
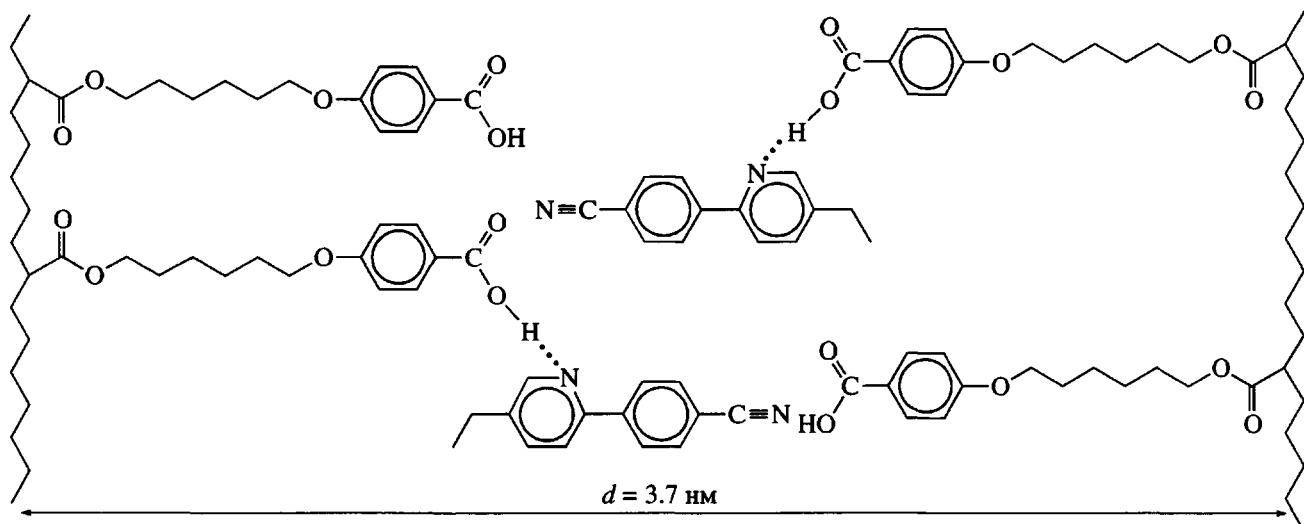


Рис. 7. ДСК-кривые БК-6ПА (1), П-4 (3 – нагревание, 3' – охлаждение) и их смесевых композиций состава 2 : 1 (2 – первое нагревание, 2' – второе).

вия 2). Однако после первого нагревания смеси выше температуры изотропного перехода в последующем цикле охлаждение–нагревание (рис. 7, кривая 2') П-4 не выделяется в виде отдельной фазы. Как показывают приведенные на рис. 8 данные рентгеновской дифракции, структура смесевой композиции существенно отличается от структуры исходных компонентов. На дифрактограмме в малых углах присутствуют рефлексы с межплоскостным расстоянием $d = 3.7$ нм, на 0.7 нм превышающим межплоскостное расстояние в исходном *SmC*-полимере (рис. 8а). Этот рефлекс локализуется на экваторе текстуррентгенограммы (рис. 8б), в то время как диффузное гало концентрируется на меридиане. Совокупность приведенных данных указывает на формирование *SmA*-фазы, которую, вероятнее всего, следует объяснить образованием Н-связанного комплекса, несмотря на стерически невыгодное положение азота в пиридиновом кольце. Необходимо подчеркнуть, что образующаяся структура в корне отлична от тех, которые принадлежат индивидуальным компонентам данной смеси. Учитывая

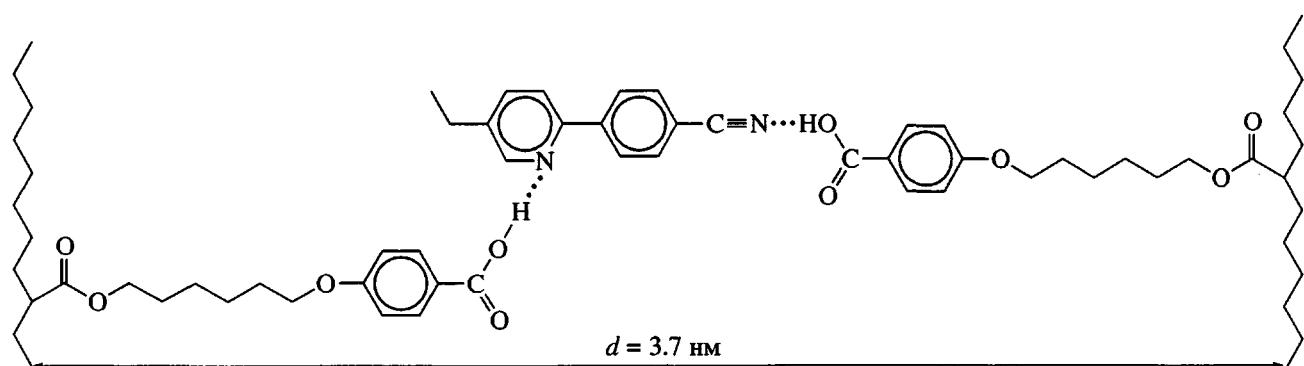
наличие *SmA*-фазы в комплексе, доказанное рентгенографически, и экспериментально получченное значение толщины d смектического *A*-

слоя, можно предложить структуру мезофазы в таком комплексе в форме слоев с перекрывающимися мезогенными фрагментами:



Вместе с тем нельзя исключить и возможность участия группы CN в качестве акцептора протона. В этом случае могла бы работать модель, ко-

торая рассматривает участие в формировании жидкого кристалла и сетки водородных связей азота как пиридиновой группы, так и нитрильной:



Это заключение носит сугубо гипотетический характер, но в его пользу свидетельствует и тот факт, что более объемные анизотропные молекулы 2,5-замещенного пиридина П-3 не способствуют формированию ЖК-комплексов, а введение группы CN оказалось достаточным, чтобы стабилизировать Н-связанный комплекс с полимером и индуцировать ЖК-фазу.

ВЫВОДЫ

Исследование структуры и термического поведения смесевых композиций на основе Н-связанных ЖК-полимеров и пиридинов различного химического строения показывает, что *пара*-замещенные пиридины разрушают Н-связи, стабилизирующие ЖК-фазу в поли-4-(*n*-акрилоилоксиалкокси)бензойных кислотах и, встраиваясь в полимерную сетку, индуцируют образование сме-

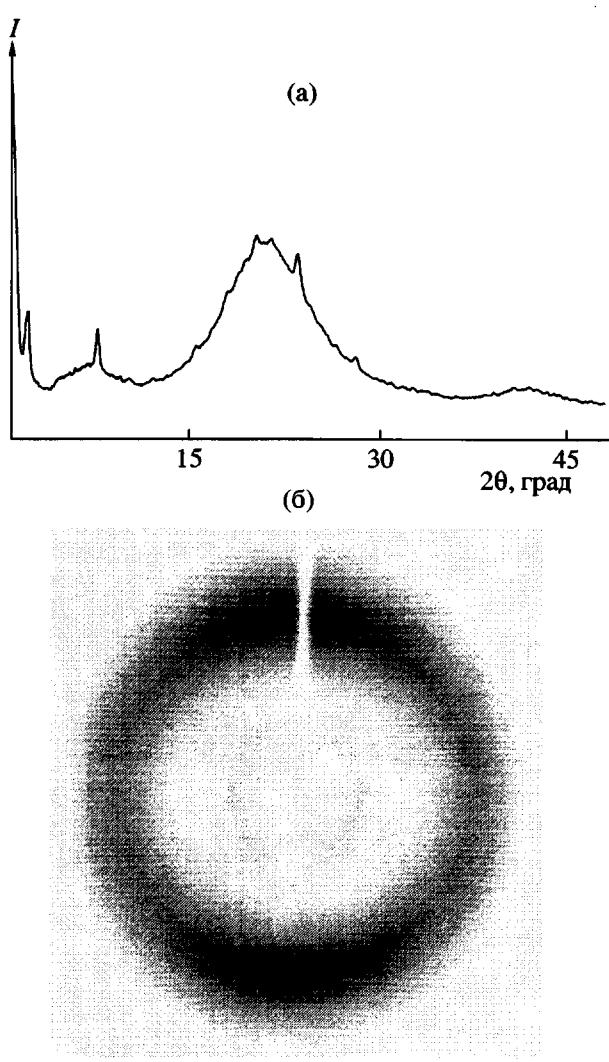


Рис. 8. Дифрактограмма (а) и текстуррентгенограмма (б) комплекса БК-6ПА с П-4 состава 2 : 1.

шанных Н-связанных комплексов и новых мезофаз на основе этих комплексов. Если молекулы исходного пиридина недостаточно анизотропны для формирования ЖК-фазы в индивидуальном состоянии, то, как и в случае низкомолекулярных добавок *пара*-замещенных бензойных кислот [14], структура мезофазы комплекса определяется структурой фазы полимера. В противном случае мезоморфная структура комплекса в существенной степени контролируется фазовыми превращениями в исходных пиридинах.

В целом же, в отличие от *пара*-замещенных пиридинов структурные особенности молекул пиридина, определяемые наличием заместителей в 2- и 5-положениях пиридинового кольца, накладывают значительные ограничения на разрушение

и построение новых Н-связанных мезогенных фрагментов. Тем не менее, уменьшение размеров молекулы пиридина и введение дополнительного акцептора протонов (группы CN, которая также обеспечивает и дополнительное диполь-дипольное взаимодействие) стимулируют водородное связывание и, как следствие, образование комплекса, мезофаза которого отлична от мезофаз исходных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bennet G.M., Jones B. // J. Chem. Soc. 1939. V. 2. № 3. P. 420.
2. Weygand C., Gabler R. // Z. Phys. Chem. 1940. B. 4. № 2. S. 270.
3. Gray G.W., Jones B. // J. Chem. Soc. 1953. № 12. P. 4179.
4. Gray G.W., Jones B. // J. Chem. Soc. 1954. № 5. P. 1467.
5. Kato T., Frechet J.M. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 22. P. 8533.
6. Kresse H., Szulzewsky I., Diele S., Paschke R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 238. P. 13.
7. Sideratou Z., Paleos C.M., Skoulios A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 265. P. 19.
8. Bernhardt H., Weissflog W., Kresse H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996. V. 35. № 8. P. 874.
9. Portugall M., Ringsdorf H., Zentel R. // Makromol. Chem. 1982. B. 183. № 10. S. 2311.
10. Шаталова А.М., Шандрюк Г.А., Бондаренко Г.Н., Купцов С.А., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. 2003. Т. 45. № 2. С. 245.
11. Treybig A., Bernhard H., Diele S., Weissflog W., Kresse H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1997. V. 293. № 2. P. 7.
12. 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.
13. Goodby J.W. // Handbook of Liquid Crystals / Ed. by Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess H.-W., Vill V. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1998. V. 2A.
14. Shandryuk G.A., Kuptsov S.A., Shatalova A.M., Platé N.A., Talroze R.V. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 9. P. 3417.

Stabilization of Liquid-Crystalline Phase s in Hydrogen-Bonded Polymer Systems

A. M. Shatalova*, G. A. Shandryuk*, M. B. Bodyagin**, S. A. Kuptsov*,
H. Kresse**, S. I. Torgova***, R. V. Talroze*, and N. A. Platé*

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

**Institut für Physikalische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Muhlpforte 1, D-06108 Halle/Saale, Germany

***Research Institute of Organic Intermediaries and Dyes,
ul. Bol'shaya Sadovaya 1/4, Moscow, 103787 Russia

Abstract—The structure of mesophases and phase equilibria in blend compositions based on poly[4-(*p*-acryloyloxyalkoxy)benzoic acids] and pyridines of various chemical structures are studied by X-ray diffraction, DSC, and polarizing optical microscopy. In contrast to the *para*-substituted pyridines that form mixed hydrogen-bonded complexes with these polyacids, 2,5-substituted pyridines exhibit a rather weak complexing ability. The incorporation of an additional proton acceptor into 2,5-substituted pyridines stimulates complex formation and, as a consequence, development of LC phases of different structures.