

УДК 541(64+14):536.7

## ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОТОХРОМНЫХ ИОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНЫ<sup>1</sup>

© 2005 г. А. В. Медведев\*, И. П. Михайлапов\*, М. В. Козловский\*\*,  
Е. Б. Барматов\*, В. П. Шибаев\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

\*\*Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt  
Petersenstr., 20, D-64287 Darmstadt, Germany

Поступила в редакцию 29.09.2004 г.  
Принята в печать 30.03.2005 г.

Получен ряд новых гребнеобразных ЖК-сополимеров, содержащих метоксибифенильные мезогенные фрагменты и карбоксильные группы акриловой кислоты (16–82 мол. %). В интервале содержания звеньев акриловой кислоты 16–64 мол. % ЖК-сополимеры образуют упорядоченную смектическую фазу, причем увеличение содержания таких звеньев до 54 мол. % практически не влияет на термостабильность ЖК-фазы. Реакцией протонирования аминогрупп фотохромного третичного амина карбоксильными группами ЖК-сополимера получены новые гребнеобразные фотохромные ЖК-иономеры. Показано, что введение низкомолекулярного донорта в ЖК-сополимер не приводит к изменению фазового состояния полимера и сопровождается падением температуры просветления.

### ВВЕДЕНИЕ

Эффективным методом направленного влияния на тип и свойства гребнеобразных ЖК-полимеров является введение в состав их макромолекул функциональных групп, способных к специфическим нековалентным взаимодействиям [1–4].

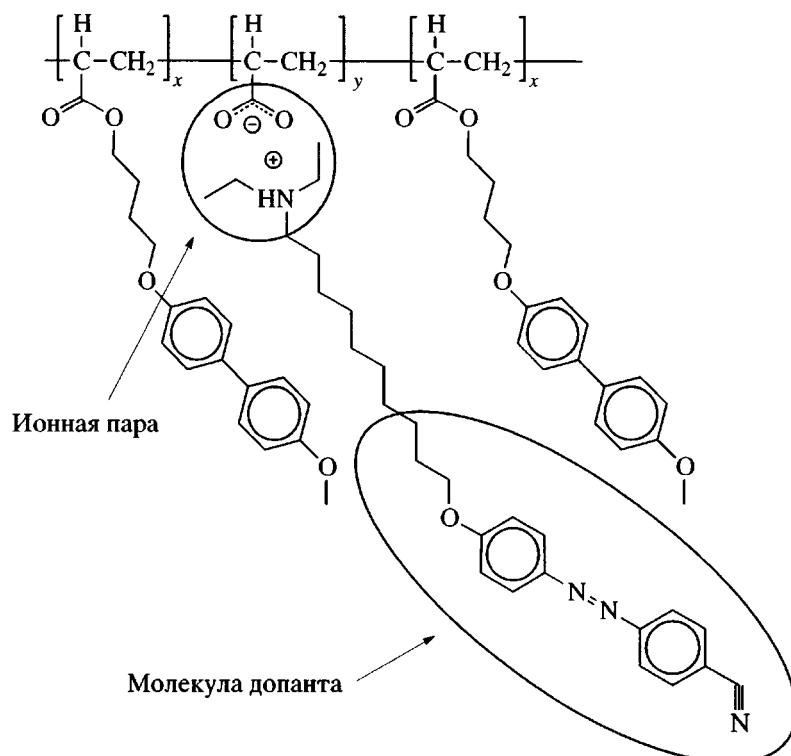
Важным представителем класса функционализованных ЖК полимеров являются ЖК-иономеры, макромолекулы которых содержат мезогенные фрагменты, а также относительно низкую долю ионогенных групп (ионов металлов или органических соединений). Двойственный характер структуры ЖК-иономеров определяет необычные свойства данного класса соединений: сочетание особой структурной организации иономеров, проявляющейся в формировании ионных агрегатов [5, 6], и супрамолекулярной структуры

мезофазы, образованной боковыми мезогенными фрагментами [7]. В определенном смысле ЖК-иономеры способны “наследовать” ценные свойства и характеристики обоих указанных классов соединений и, следовательно, могут быть интересны и как объекты исследования фундаментальной науки, и как модельные системы для разработки новых материалов и композитов на их основе.

В зависимости от химической природы ионогенной группы можно выделить по крайней мере два основных типа ЖК-иономеров, содержащих ионы металлов и заряженные фрагменты органических соединений. Важной особенностью обоих типов ЖК-иономеров является их высокая склонность к образованию смектических фаз [8–12]. Как было показано нами ранее [11], введение даже незначительного количества ионогенных групп в нематический полимер сопровождается образованием *SmA*-фазы. В то же время в литературе за редким исключением [13–16] практически отсутствуют данные, относящиеся ко второму типу ЖК-иономеров, и, в частности, данные по влия-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32464).

E-mail: barmatov@genebee.msu.su (Барматов Евгений Борисович).

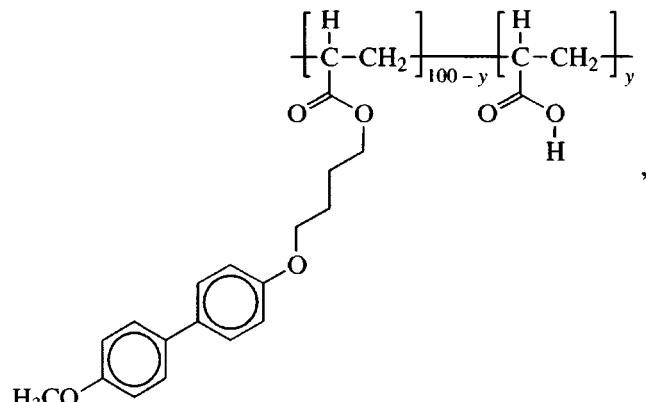


**Рис. 1.** Схематическое изображение фрагмента макромолекулы фотохромного ЖК-иономера.

нию концентрации заряженных групп на фазовое поведение смектических ЖК-иономеров, содержащих в качестве противоионов органические соединения.

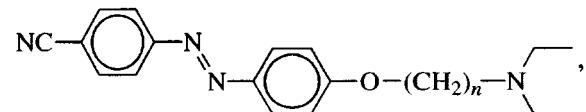
Цель настоящей работы – получение ЖК-иономеров, образующих смектическую фазу, а также установление влияния концентрации ионогенных групп на фазовое поведение ЖК-иономеров. Схематическое изображение структуры исследованных в работе ЖК-иономеров, содержащих ионы органических соединений, показано на рис. 1. В качестве полимерной матрицы для получения ЖК-иономеров нами был выбран ЖК-сополимер, содержащий мезогенные группы, способствующие формированию смектической фазы, и карбоксильные группы, которые были использованы для нековалентного связывания низкомолекулярных соединений (допантов или добавок) Azo-4-CN, Azo-10-CN с полимерной матрицей. Химическое строение функционализированных ЖК-сополимеров и допантов приведено ниже.

ЖК-сополимеры:



где  $y = 0\text{--}82$  мол. % (П–П-6).

Фотохромные допанты:



где  $n = 10$  (Azo-10-CN) и  $n = 4$  (Azo-4-CN).

Наличие в химической структуре молекул допантов (Azo-4-CN, Azo-10-CN) третичной амино-

группы делает возможным образование ионной связи по механизму переноса протона с карбоксильной группой функционального ЖК сополимера на третичную аминогруппу допанта.

Выбор в качестве низкомолекулярных допантов указанных соединений также обусловлен наличием фотохромного азобензольного фрагмента, способного к изомеризации под действием лазерного облучения с последующей возможной ориентацией, что позволяет рассчитывать на использование полученных соединений в качестве материалов для записи и хранения оптической информации [17].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры получали радикальной сополимеризацией 4-[(4'-метокси-1',1'-бифенил-4-ил)окси]бутилакрилата (М-1) с акриловой кислотой в абсолютном ТГФ, инициатор ДАК (2 мас. %). Полученные полимеры высаждали гексаном из раствора в ТГФ. Молекулярно-massовые характеристики и состав сополимеров, по данным элементного анализа и УФ-спектроскопии, приведены в табл. 1.

Синтез фотохромных красителей 4-[(4-{{[10-(диэтиламино)децил]-окси}фени}диазенил]бензонитрил (Azo-10-CN) и 4-((4-[4-(диэтиламино)-бутокси]фенил}диазенил)бензонитрил (Azo-4-CN) описан в работе [18]. Смеси ЖК-сополимер-краситель получали раздельным растворением исходных компонентов в ТГФ и смешением полученных растворов с последующей сушкой в вакууме в течение 1 ч при 80°C.

M-1: ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ , м.д.: 7.46 (4 H, Ph), 6.95 (4 H, Ph), 6.44 (1 H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 6.17 (1 H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), 5.84 (1 H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), 4.24 (2 H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 4.03 (2 H,  $-\text{CH}_2-\text{O}$ ), 3.84 (3 H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.89 (4 H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ). ИК (таблетка из KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 1720, 1608, 1500, 1408, 1248, 1200, 1036.

Azo-4-CN: ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ , м.д.: 8.03–7.80 (6 H, Ph), 7.12 (2 H, Ph), 4.1 (2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.4 (6 H,  $=\text{N}-\text{CH}_2$ ), 1.76–1.47 (4 H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 0.92 (6 H,  $-\text{CH}_3$ );  $K$  40–43°C  $I$ ,  $\lambda_{\text{макс}} = 363$  нм.

Azo-10-CN: ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ , м.д.: 8.01–7.81 (6 H, Ph), 7.11 (2 H, Ph), 4.09 (2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.42 (6 H,  $=\text{N}-\text{CH}_2$ ), 1.8–1.3 (16 H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.95 (6 H,  $-\text{CH}_3$ );  $K$  65–68°C  $I$ ,  $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм.

**Таблица 1.** Состав и молекулярно-massовые характеристики сополимеров

Образец	Содержание звеньев акриловой кислоты, мол. %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
П	—	6.3	12.3	1.9
П-1	16	5.3	9.5	1.8
П-2	34	5.0	10.3	2.1
П-3	44	7.9	11.8	1.5
П-4	54	7.3	9.6	1.8
П-5	76	3.4	6.2	1.8
П-6	82	4.2	7.1	1.7

Микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы “Mettler” (скорость нагревания 10 град/мин), микроскопические измерения – на поляризационном микроскопе “ПОЛАМ-Р-211”, снабженном нагревательной системой “Mettler FP-82”. Рентгеновские измерения выполняли в режиме “на просвет” на дифрактометре STOE STADI 2 ( $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр), снабженном высокотемпературной камерой.

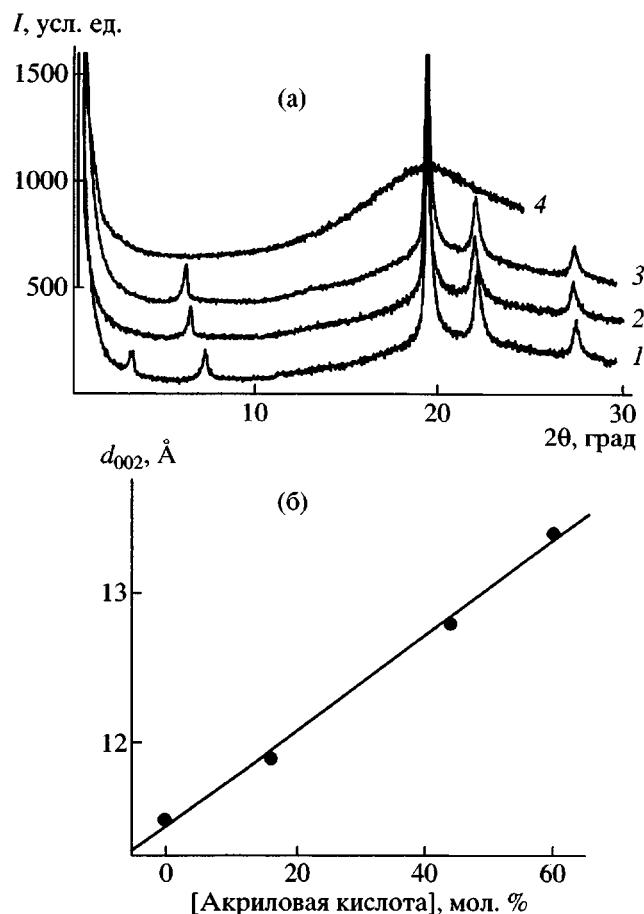
ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре “BIORAD FTS6000”; спектральное разрешение  $4 \text{ cm}^{-1}$ . ММ определяли методом ГПХ на хроматографе “Knaue” (УФ-детектор; колонки типа “LC-100” с сорбентом 100, 500 и 1000 Å; растворитель ТГФ (1 мл/мин, 25°C, ПС-стандарт).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез и фазовое состояние функционализованных ЖК-сополимеров

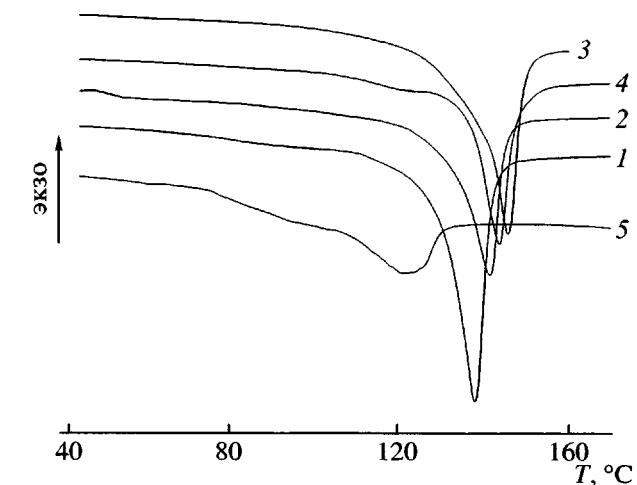
Исходя из сформулированных целей исследования, на первом этапе работы получали ЖК-сополимер, содержащий мономерные звенья акриловой кислоты и мезогенные метоксибифенильные группы, ответственные за реализацию смектической фазы.

Для оценки фазового состояния исследованных сополимеров были проведены оптико-микроскопические и рентгенографические исследования. На рис. 2а приведены дифрактограммы поли(4-[(4'-метокси-1',1'-бифенил-4-ил)окси]бутилакрилата) (П), а также сополимеров П-3, П-4, П-6 в области малых и больших углов рассеяния. Дифрактограмма полимера П характеризуется наличием двух малоугловых рефлексов ( $d_{001} = 23.0$  Å,



**Рис. 2.** Дифрактограммы ЖК-полимеров П (1), П-3 (2), П-4 (3), П-6 (4) (а) и зависимость межплоскостного расстояния  $d_{002}$  от содержания карбоксильных групп в полимере (б).

$d_{002} = 11.5 \text{ \AA}$ ) и трех резких пиков в области больших углов рассеяния. Сопоставляя эти данные с рассчитанной длиной мезогенной группы ( $\sim 18 \text{ \AA}$ ), можно высказать предположение о формировании смектической фазы с перекрыванием мезогенных групп как для полимера П, так и для исследованных сополимеров. Увеличение содержания акриловой кислоты в сополимерах приводит к заметному росту параметров слоевой упаковки



**Рис. 3.** Кривые ДСК для сополимеров П-1 (1), П-2 (2), П-3 (3), П-4 (4), П-5 (5), снятые в режиме нагревания. Скорость нагревания 10 град/мин.

(рис. 2б). Расчет параметров упаковки боковых мезогенных групп показывает, что полимер П и сополимеры образуют упорядоченную смектическую фазу с орторомбической упаковкой. Параметры упаковки  $a$  и  $b$  сополимера П-3 приведены в табл. 2. К сожалению, отнесение данной фазы к определенному типу смектического порядка не представляется возможным из-за трудности получения ориентированных образцов.

На кривых ДСК сополимеров имеется хорошо выраженный эндотермический пик с энталпийей плавления 31–34 Дж/г (рис. 3), отвечающий плавлению смектической фазы. Высокая теплота плавления сополимеров косвенно свидетельствует в пользу формирования упорядоченной смектической фазы.

На основании результатов рассмотренных данных была построена фазовая диаграмма (рис. 4а) для сополимеров в широком интервале составов. Сополимеры, содержащие до 76 мол. % акриловой

**Таблица 2.** Межплоскостные расстояния, а также рассчитанные параметры орторомбической упаковки  $a$  и  $b$  для сополимера П-3 и смесей П-3-Azo-10-CN различного состава

Образец	$d_{001}$	$d_{002}$	$d_{110}$	$d_{200}$	$d_{210}$	$a$	$b$
П-3	–	12.82	4.51	4.04	3.23	7.98	5.46
П-3-Azo-10-CN (10)	26.99	13.88	4.41	3.91		7.82	5.33
П-3-Azo-10-CN (20)	27.75	14.17	4.42	3.92		7.84	5.35
П-3-Azo-10-CN (34)	27.75	14.54	4.40	3.88		7.77	5.35

Примечание. Все величины даны в  $\text{\AA}$ .

кислоты, как и исходный полимер П, образуют упорядоченную смектическую фазу. С увеличением содержания звеньев акриловой кислоты вплоть до 54 мол. % температура просветления практически не меняется. Дальнейший рост доли немезогенного компонента в сополимерах ведет к некоторому падению температуры просветления, а также к значительному уменьшению энталпии плавления (рис. 4б). При содержании звеньев акриловой кислоты 76 мол. % сополимер теряет способность к образованию ЖК-фазы.

Таким образом, анализ фазовой диаграммы показывает, что в достаточно широком интервале составов сополимеры образуют смектическую фазу, а введение немезогенных звеньев акриловой кислоты слабо влияет на температуру просветления. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с результатами наших собственных исследований [19–21], а также с работами Osada [22–24]. В названных работах показано, что необычное фазовое поведение ЖК-сополимеров, несомненно, связано с присутствием карбоксильных групп в составе их макромолекул. Наличие этих групп придает ЖК-сополимерам явно дифильный характер. Поскольку карбоксильные группы локализованы вдоль основной цепи, а мезогенные группы имеют тенденцию к агрегации с образованием ЖК-фазы, должна существовать склонность к микросегрегации фрагментов макромолекул [22]. Тенденция мезогенных групп к выделению в отдельную фазу неизбежно будет способствовать усилинию латеральных взаимодействий и формированию ламелярных структур. С другой стороны, карбоксильные группы могут формировать гидрофильные микрообласти, в которых будут образовываться внутримолекулярные водородные связи [19–21], оказывающие определенное влияние на жесткость макромолекул. Перечисленные выше факторы, способствующие сегрегации полимерных цепей и мезогенных групп в ЖК-сополимерах, приводят к сохранению ЖК фазы сополимеров П-1–П-5 и ее достаточно высокой термостабильности вплоть до 76 мол. % немезогенных мономерных звеньев акриловой кислоты.

#### *Фазовое поведение фотохромных ЖК-иономеров*

В качестве матрицы для синтеза ЖК-иономеров был выбран функциональный ЖК-сополи-

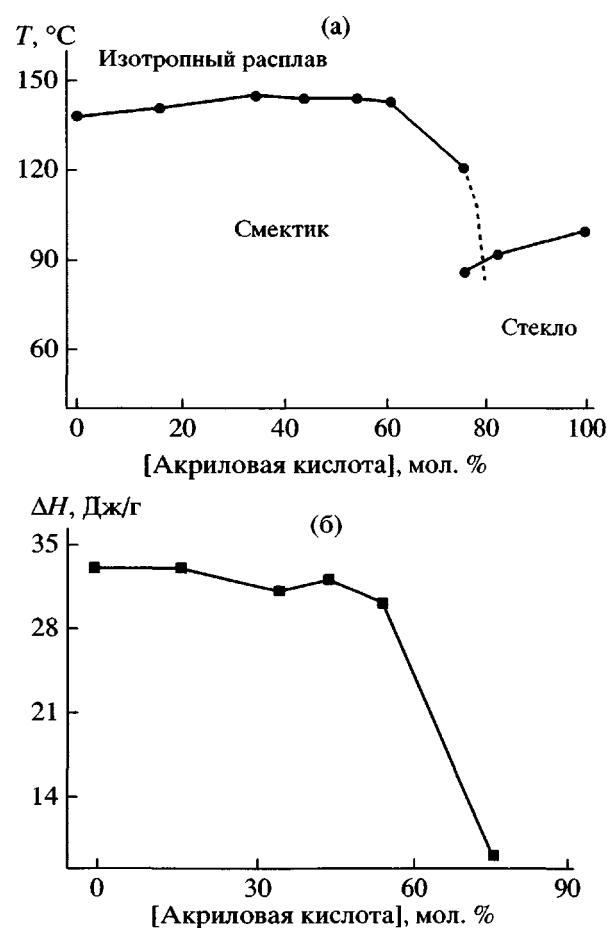
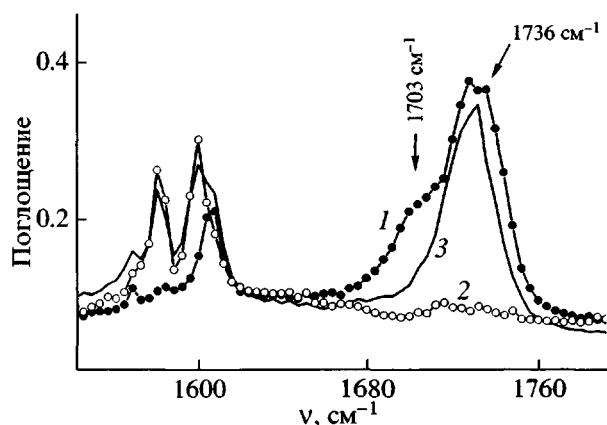


Рис. 4. Фазовая диаграмма ЖК-сополимеров (а) и энталпия фазового перехода жидкость-кристалл-изотропный расплав как функция состава сополимера (б).

мер П-3, содержащий 44 мол. % звеньев акриловой кислоты. Из всех полученных ЖК-сополимеров данный сополимер характеризуется самой высокой ММ и низкой полидисперсностью (табл. 1). С использованием сополимера П-3, были получены фотохромные ЖК-иономеры с ионами органических соединений Azo-4-CN и Azo-10-CN.

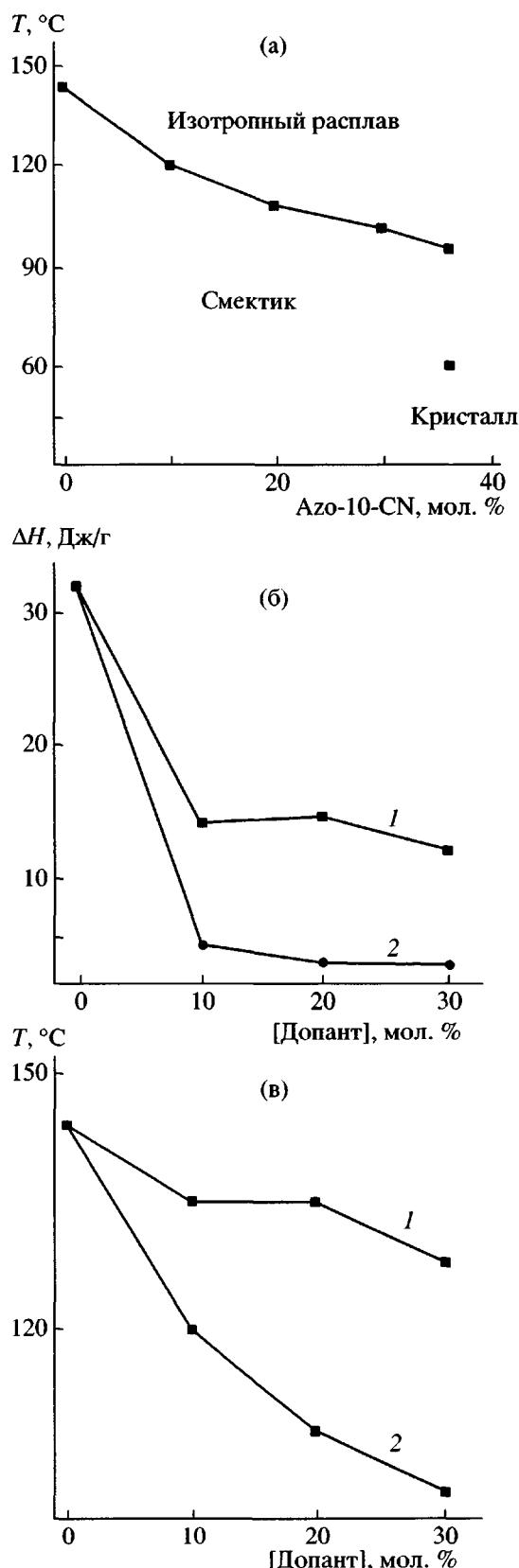
Рассмотрим образование ионной связи по механизму переноса протона с карбоксильной группой полимера на третичную аминогруппу допанта. На рис. 5 приведены фрагменты ИК-спектров сополимера П-3 и смеси П-3-Azo-10-CN. Для ЖК-сополимера П-3 в области 1650–1750 см<sup>-1</sup> имеется ряд перекрывающихся полос, обусловленных валентными колебаниями карбонила сложноэфирной (1730 см<sup>-1</sup>) и карбоксильной (1703, 1736 см<sup>-1</sup>) групп. Полосы ν<sub>C=O</sub> = 1736 и 1703 см<sup>-1</sup>, согласно



**Рис. 5.** Фрагмент ИК-спектра ЖК-сополимера П-3 (1), допанта Azo-10-CN (2) и иономера П-3–Azo-10-CN (30) (3).

работе [14], относятся соответственно к свободным и связанным водородной связью группам COOH. Наиболее вероятно, что эти связи могут образовываться двумя способами: между двумя карбоксильными группами звеньев акриловой кислоты, и между гидроксильной группой акриловой кислоты и сложноэфирным фрагментом мезогенной группы. В обоих случаях достигается максимальная близость в расположении карбонильных и гидроксильных групп, что является необходимым фактором, обеспечивающим образование водородных связей.

Введение молекул Azo-10-CN в ЖК-сополимер П-3 сопровождается следующими спектральными изменениями. В области валентных колебаний  $\nu_{\text{C=O}}$  при переходе от спектра полимера П-3 к спектру иономера П-3–Azo-10-CN (30) (здесь и далее в обозначении иономера в скобках указано содержание фотохромного соединения в мол. %) наблюдается практически полное исчезновение полосы  $\nu_{\text{C=O}}$ , отвечающей валентным колебаниям карбоксильной группы в димеризованном ( $1703 \text{ cm}^{-1}$ ) и свободном ( $1736 \text{ cm}^{-1}$ ) состояниях. В спектрах комплекса полностью пропадает широкая полоса  $3100\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$  валентных колебаний  $\nu_{\text{O-H}}$ , а также уменьшается интенсивность полосы  $\nu_{\text{C-H}}$  метиленовой группы при атоме азота исходного третичного амина ( $2788 \text{ cm}^{-1}$ ). Эти данные с большой вероятностью указывают на образование ионного комплекса  $\text{COO}^- \text{N}^+ \text{HR}_3$  за счет протонирования групп  $\text{NR}_3$  амина карбоксильными группами сополимера, как это показано на рис. 1.



**Рис. 6.** Фазовая диаграмма иономеров П-3–Azo-10-CN (а) и зависимости энталпии перехода (б) и температуры просветления (в) от состава ЖК-иономеров П-3–Azo-4-CN (1) и П-3–Azo-10-CN (2).

На рис. 6а, бв представлены фазовые диаграммы смесей П-3–Azo-10-CN и П-3–Azo-4-CN, построенные на основе данных ДСК, поляризационной микроскопии и рентгеновского анализа. Как видно, все исследованные ЖК-иономеры с содержанием допанта до 30 мол. % образуют гомогенные (однофазные) системы, а повышение концентрации красителя приводит к монотонному падению температуры просветления смеси. Введение молекул допанта в сополимер П-3 сопровождается также заметным уменьшением энталпии плавления (рис. 6б). Увеличение содержания допанта выше 30 мол. % способствует фазовому разделению смеси, что проявляется в виде частичной кристаллизации молекул допанта. На образование кристаллической фазы указывает появление дополнительного пика на дифрактограмме смеси П-3–Azo-10-CN (34) в области больших углов рассеяния ( $2\theta = 19.3^\circ$ ; рис. 7а, кривая 3), а также характерные поляризационно-оптические текстуры смесей. Поскольку концентрация кислотных групп в сополимере П-3 составляет 44 мол. % полное замещение карбоксильных групп сополимера молекулами красителя достигается при его содержании в иономере П-3–Azo-10-CN, равном 30.6 мол. %. Таким образом, появление кристаллической фазы в П-3–Azo-10-CN (34) можно объяснить кристаллизацией низкомолекулярного допанта Azo-10-CN, не связанного с функциональным ЖК-сополимером П-3 посредством нековалентных взаимодействий.

Рентгеновские исследования показывают, что ЖК-иономеры сохраняют орторомбический характер упаковки боковых мезогенных групп, характерный для исходного ЖК-сополимера П-3 (рис. 7а). На дифрактограммах всех смесей присутствуют пики в области больших углов рассеяния, соответствующие орторомбической упаковке мезогенных групп в смектическом слое. В табл. 2 приведены рассчитанные параметры орторомбической упаковки  $a$  и  $b$ , а также межплоскостные расстояния для сополимера П-3 и смесей П-3–Azo-10-CN различного состава. Параметры упаковки практически не зависят от состава фотохромных ЖК-иономеров, что свидетельствует об образовании совместной упаковки мезогенных групп ЖК-сополимера и молекул допанта Azo-10-CN.

Следует обратить внимание на отсутствие первого порядка отражения на дифрактограмме со-

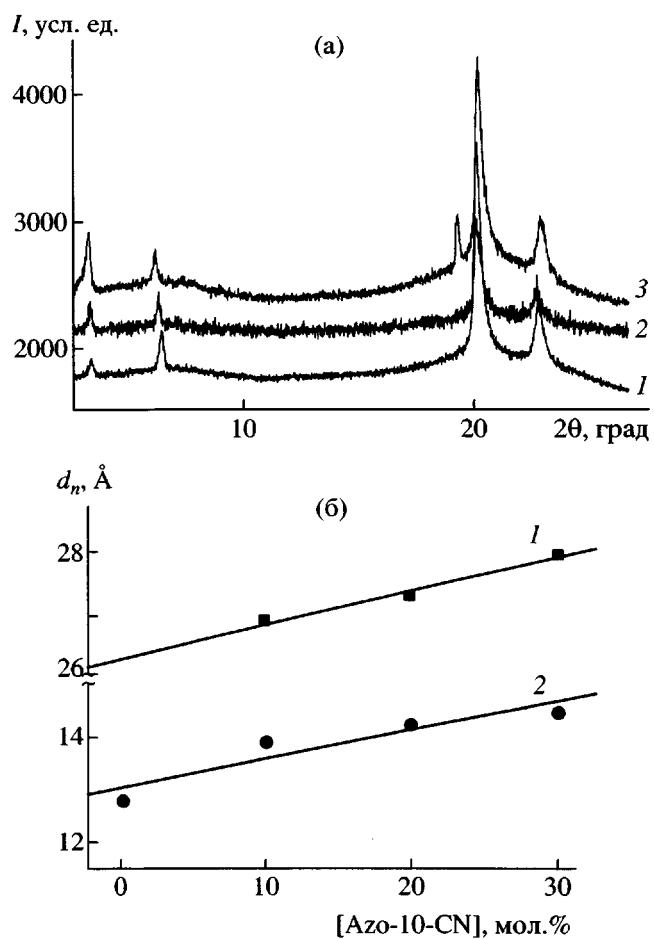


Рис. 7. Дифрактограммы ЖК-иономеров П-3–Azo-10-CN, содержащих 10 (1), 20 (2) и 34 мол. % Azo-10-CN (3) при комнатной температуре (а), а также зависимость межплоскостных расстояний  $d_{001}$  (1) и  $d_{002}$  (2) от концентрации третичного амина Azo-10-CN в иономерах П-3–Azo-10-CN (б).

полимера П-3 (рис. 2), что связано с особенностями слоевой упаковки боковых мезогенных групп. По-видимому, для сополимера П-3, а также для других образцов, максимум электронной плотности находится в центре слоя, что вызывает вырождение нечетных порядков на кривой рентгеновского рассеяния в малых углах [25]. Введение молекул допанта приводит к перераспределению электронной плотности в слое и сопровождается появлением первого порядка отражения для смесей П-3–Azo-10-CN.

На рис. 8 приведены межплоскостные расстояния  $d_{001}$  и  $d_{002}$  для смеси П-3–Azo-10-CN (10) при различных температурах. Видно, что эти величины в пределах точности измерений практически

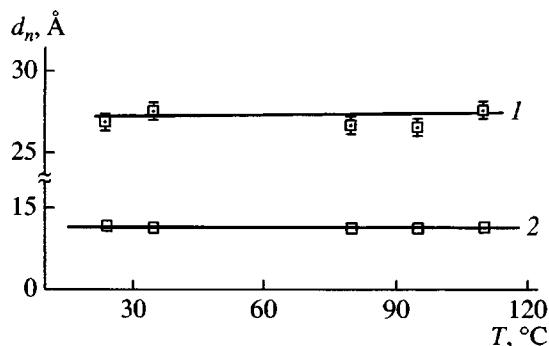


Рис. 8. Зависимость межплоскостных расстояний  $d_{001}$  (1) и  $d_{002}$  (2) от температуры для смеси П-3-Azo-10-CN (10).

не зависят от температуры. Отсутствие роста толщины смектического слоя с повышением температуры, который является характерным признаком наклонных мезофаз, косвенно указывает на образование ортогональной упорядоченной смектической фазы (*SmE*) в исследованных ЖК-иономерах.

С ростом содержания допанта Azo-10-CN увеличивается толщина смектического слоя ЖК-иономеров (рис. 7б). Данная зависимость обусловлена “достройкой” сополимера группами фотохромного допанта, имеющими большую длину по сравнению с метоксибенильными мезогенными группами исходного ЖК-сополимера П-3.

При обсуждении фазового поведения ЖК-иономеров, содержащих ионы органических соединений, необходимо рассмотреть два основных структурообразующих фактора. Во-первых, образование ионных пар в смесях и их взаимодействие друг с другом приводит к формированию особых надмолекулярных структур, называемых мультиплетами. Мультиплеты играют роль физических сшивок, фиксируя фрагменты полимерной цепи между узлами сетки, ограничивая подвижность и степень свободы боковых мезогенных и фотохромных групп. Этим объясняется высокая тенденция ЖК-иономеров, содержащих ионы органических соединений, к образованию смектической фазы *SmA* [13] и упорядоченных смектических фаз *SmB*, *SmE* [14–16]. К примеру, в работе [13] показано, что введение уже 5 мол. % допанта в нематический полимер достаточно для индукции смектической фазы и полного исчезновения нематической фазы за счет образования

ионной связи между полимером и низкомолекулярным допантом.

Во-вторых, допанты играют роль дефектов ЖК-фазы, препятствуя оптимальной упаковке боковых мезогенных групп. Такими дефектами могут быть объемные фрагменты аммониевой соли, расположенные рядом с полимерной цепью, а также молекулы допанта, имеющие длинный алифатический спейсер между фотохромным фрагментом и третичной аминогруппой (Azo-10-CN). Рост дефектности смесей проявляется в снижении температуры просветления. В то же время, негативное влияние допанта можно уменьшить, используя молекулы допанта меньшей длины (Azo-4-CN). Например, в иономерах П-3-Azo-4-CN наблюдается существенно меньшая депрессия температур просветления при увеличении содержания допанта, чем в П-3-Azo-10-CN, что объясняется также уменьшением пластифицирующего влияния алифатического спейсера. Снижение дефектности смеси при использовании допанта Azo-4-CN выражается также в более высоких значениях энталпии перехода жидкотвердый кристалл–изотропный расплав в случае иономеров П-3-Azo-4-CN по сравнению с П-3-Azo-10-CN.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lehn J.-M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990. V. 29. P. 1304.
- Kato T., Frechet J.M.J. // Macromol. Symp. 1995. V. 98. P. 311.
- Paleos C. M., Tsiorvas D. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. P. 1696.
- Tschierske C. // Prog. Polym. Sci. 1996. V. 21. P. 775.
- Eisenberg A., Hird B., Moore R.B. // Macromolecules. 1990. V. 2. P. 4098.
- Concise Polymeric Material Encyclopedia. New York: CRC Press, 1999.
- Handbook of Liquid Crystals / Ed. by Demus D., Goodby J., Grey G.W., Spiess H.W., Vill V. New York: Wiley VCH, 1998. V. I–IV.
- Wiesemann A., Zentel R., Pakula T. // Polymer. 1992. V. 33 P. 5315.
- Wilbert G., Wiesemann A., Zentel R. // Macromol. Chem. Phys. 1995. V. 196. P. 3771.
- Gohy J.F., Jerome R. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26 P. 1061.

11. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // Macromol. Rapid. Commun. 2000. V. 21. P. 369.
12. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. P. 3953.
13. Барматов Е.Б., Медведев А.В., Иванов С.А., Барматова М.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 261.
14. Барматов Е.Б., Барматова М.В., Ченская Т.Б., Гроховская Т.Е., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 488.
15. Барматов Е.Б., Барматова М.В., Гроховская Т.Е., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 535.
16. Barmatov E.B., Barmatova M.V., Chenskaya T., Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 332. P. 2941.
17. Shibaev V., Bobrovsky A., Boiko N. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 729.
18. Медведев А.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2003.
19. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1997. V. 22. P. 447.
20. Shibaev V.P., Barmatov E.B., Barmatova M.V. // Colloid Polym. Sci. 1998. V. 276. P. 662.
21. Барматова М.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000.
22. Kaneko T., Yamaoka K., Gong J.P., Osada Y. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 412.
23. Yamaoka K., Kaneko T., Gong J.P., Osada Y. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 1470.
24. Kaneko T., Nagasawa H., Gong J.P., Osada Y. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 187.
25. Tsukruk V.V., Shilov V.V., Lipatov Yu.S. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 5. P. 1308.

## Phase Behavior of Photochromic Liquid-Crystalline Ionomers Containing Organic Ions

**A. V. Medvedev\*, I. P. Mikhailov\*, M. V. Kozlovskii\*\*,  
E. B. Barmatov\*, and V. P. Shibaev\***

*\*Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

*\*\*Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt,  
Petersenstr. 20, D-64287 Darmstadt, Germany*

**Abstract**—A series of new comb-shaped LC copolymers containing methoxydiphenyl mesogenic fragments and acrylic acid carboxyl groups (16–82 mol %) were synthesized. In the range of acrylic acid contents from 16 to 64 mol %, LC copolymers form an ordered smectic phase. As the content of these units is increased to 54 mol %, the thermal stability of the LC phase remains virtually unchanged. New comb-shaped photochromic LC ionomers were synthesized by the protonation of amino groups of a photochromic tertiary amine by the carboxyl groups of the LC copolymer. It was shown that, upon incorporation of a low-molecular-mass dopant into the LC copolymer, the phase state of the polymer remains unchanged but its clearing point becomes lower.