

УДК 541.64:536.7:539.199

## МИКРОФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В БЛОК-СООЛИГОМЕРАХ НА ОСНОВЕ ДИСКОТИЧЕСКОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО БЛОКА<sup>1</sup>

© 2006 г. О. А. Отмахова\*, А. В. Краев\*\*, Е. В. Семенова\*\*\*,  
С. С. Абрамчук\*\*\*, Р. В. Тальрозе\*, Н. А. Платэ\*

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

\*\*Advanced Quantum Technologies Inc. Novato, CA 94945, USA

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

Поступила в редакцию 28.12.2005 г.  
Принята в печать 11.05.2006 г.

Методом “живой” радикальной полимеризации с переносом атома синтезированы блок-соолигомеры 2,6,7,10,11-пентапентилокси-3-(3-акрилоилпропилокси)трифенилена и поли-*трет*-бутилакрилата. Предварительно синтезированный блок 3,6,7,10,11-пентапентилокси-3-(3-акрилоилпропилокси)трифенилена, содержащий восемь мономерных звеньев, использовали в качестве макроинициатора с постоянной длиной, в то время как длину блока поли-*трет*-бутилакрилата варьировали путем изменения соотношения мономер: макроинициатор. Методами ДСК и рентгеновской дифракции установлен факт микрофазового расслоения, однако размеры дискретных структур, обнаруженных методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии, лежат в области микронных размеров (0.1–3.0 мкм), что находится в определенном противоречии с молекулярными характеристиками отдельных блоков. Высказано предположение, что структурные элементы микронных размеров не являются истинными доменными образованиями, принадлежащими каждой из фаз, а отражают эффект агрегации в растворе, предшествующий формированию тонких пленок.

Блок-сополимеры, содержащие аморфные и ЖК-блоки, представляют собой уникальный класс полимерных систем, в которых реализуются различные уровни надмолекулярного порядка. Наряду с образованием микродоменной структуры, формирующейся в результате микрофазового расслоения, в доменах, имеющих ЖК- происхождение, реализуется порядок, отвечающий структуре определенной ЖК-фазы. Большое количество ссылок на исследования подобных блок-сополимеров содержится в работе [1]. Образование ЖК-фазы внутри доменов может приводить к тому, что ее упругие свойства будут влиять на кривизну межфазной поверхности и харак-

тер упорядочения цепей и боковых заместителей относительно границы мезофаза–аморфная фаза. В свою очередь микрофазовое расслоение в целом ряде случаев может контролировать ЖК-упорядочение внутри доменов. Вопрос о взаимном влиянии ЖК-порядка и доменной морфологии до сих пор недостаточно изучен, и особенно это касается систем, в которых в качестве ЖК-блока выступает дискотический полимер [2–4]. В работе [5] был описан синтез дискотического олигомера поли-[3,6,7,10,11-пентапентилокси-3-(3-акрилоилпропилокси)трифенилена]; олигомер синтезирован методом “живой” радикальной полимеризации с переносом атома. Была продемонстрирована возможность использования полученного олигомера в качестве макроинициатора для синтеза блок-сополимеров.

Возникает вопрос, возможно ли истинное микрофазовое расслоение в системах, где один из

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32108а).

E-mail: otmakhova@ips.ac.ru (Отмахова Ольга Александровна).

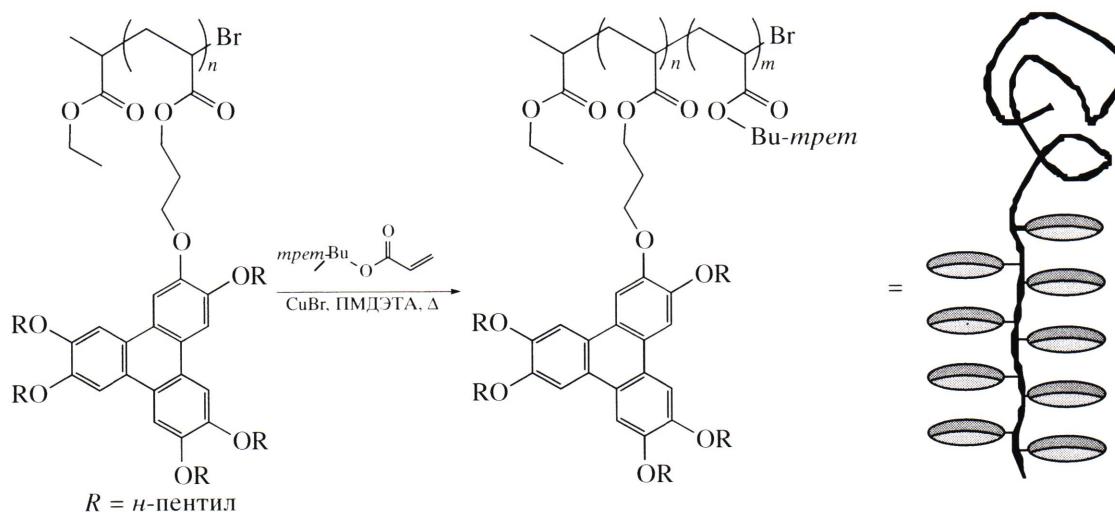
блоков представляет собой короткий дискотический олигомер, а второй – аморфный гибкоцепной полимер, длину которого можно контролировать в условиях синтеза? Совокупность указанных выше факторов не позволяет априори утверждать, что в таких системах могут возникать морфологические изменения, идентичные хорошо известной последовательности [1], особенно, если речь идет о мезофазах не нематического или смектического типов, а о дискотических фазах колончатого строения. Не следует ожидать, что обращение фаз будет происходить в тех же концентрационных рамках, что и в обычных блок-сополимерах.

Задача настоящего исследования заключалась в создании таких блок-соолигомеров, содержащих дискотический блок, и изучении особенностей структуры, агрегации и микрофазового расслоения в сополимерах, в которых длина олиго-

мерного блока ЖК-дискотика оставалась бы неизменной, а длина аморфного блока возрастала, создавая условия для регулярного изменения морфологии в условиях микрофазового расслоения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер 3,6,7,10,11-пентапентилокси-3-(3-акрилоилпропилокси)трифенилен (**ПТФ-3А**) синтезировали в соответствии с методикой, описанной в работах [6, 7]. Олигомер ПТФ-3ПА, синтез которого описан в нашей предыдущей публикации [5], состоит из восьми мономерных звеньев ( $M_n = 6.56 \times 10^3$ ) и характеризуется узким молекулярно-массовым распределением  $M_w/M_n = 1.02$ . Блок-соолигомеры на основе ПТФ-3ПА и полигибранти-бутилакрилата (**ПТБА**) получали по следующей схеме:



Макроинициатор ТФ-3ПА в количестве 0.288 г и часть катализатора, состоящую из CuBr (3.8 мг) и CuBr<sub>2</sub> (0.3 мг), помещали в 25 мл колбу Шленка. Систему вакуумировали, а затем заполняли азотом. Независимо растворяли 8 мкл N,N,N',N'',N'''-пентаметилдиэтилентриамина (**ПМДЭТА**), использованного в качестве составной части катализатора, и соответствующее количество ТБА в 0.5 мл толуола, дегазировали и добавляли в колбу Шленка. Реакционную смесь перемешивали и нагревали при 75°C в течение 8 ч. Далее ее охлаждали, разбавляли ТГФ и смешивали с окисью алюминия для удаления меди.

Окись алюминия удаляли, фильтруя раствор, а растворитель испаряли, вакуумируя раствор на роторном испарителе до минимального объема, из которого высаждали сополимер холодным этанолом. Выделенный осадок сушили под вакуумом при комнатной температуре. В таблице приведены основные характеристики полученных продуктов. По мере увеличения соотношения мономер : инициатор длина блока ПТБА возрастает, что соответствует повышению объемной доли блока аморфного полимера.

ММ и ММР блок-сополимеров оценивали методом гель-хроматографии в растворе ТГФ при

## Характеристики синтезированных блок-соолигомеров на основе макроинициатора ПТФ-ЗПА

Мономер : инициатор	Выход, %	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$P_n$	Объемная доля, %
		блок-соолигомер		блок ПТБА	
10	78	0.741	1.08	6	12
50	59	0.999	1.12	30	34
100	62	1.39	1.29	60	53
150	56	1.41	1.17	74	68
300	69	1.75	1.08	101	74

30°C на гель-хроматографе "Thermoseparation Products P-1000", используя в качестве стандартов образцы полистирола известной молекулярной массы. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц) записывали на спектрометре "Varian Inova Mercury-300". Химические сдвиги  $\delta$  (м.д.) соотносили с сигналами остаточного протона в дейтерированном хлороформе.

Термические свойства изучали с использованием системы "Mettler TA-4000 DSC" при различных скоростях нагревания и охлаждения. Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, фильтрованное никелевым фильтром).

Оптические наблюдения проводили на оптическом поляризационном микроскопе ПОЛАМ Л-213, оснащенном нагревательным столиком Mettler Toledo FP82HT с микропроцессорным контролем скорости изменения температуры. Температуру образцов поддерживали с точностью до 0.1°C.

Электронно-микроскопические фотографии получали методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе "Лео-912". Тонкие пленки отливали на поверхности воды из 1%-ного раствора соолигомеров в ТГФ, затем переносили на медную сетку.

Структуру поверхности пленок исследовали методом АСМ на микроскопе Solver P47-H (NT-MTD). Сканирование проходило в полуконтактной моде в режиме сканирования зондом. Использовали кантileверы NSG01 (номинальная жесткость 5.5 Н/м), покрытые слоем карбида вольфрама. Амплитуда свободных колебаний составляла 45 нм, рабочую точку выбирали на уровне 60% от свободных колебаний. Пленки

толщиной 2–8 мкм готовили путем нанесения из раствора в ТГФ на стекла, покрытые индий(олово) оксидами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице даны основные молекулярно-massовые характеристики синтезированных продуктов "живой" радикальной блок-сополимеризацией с переносом атома. Полученные результаты свидетельствуют о том, что продукты сополимеризации представляют собой олигомеры с  $M = (7.4 \times 10^3) - (1.75 \times 10^4)$ . Поскольку во всех случаях в качестве макроинициатора использован ЖК-олигомер с одинаковой степенью полимеризации  $P_n = 8$ , изменение ММ соолигомеров происходит только за счет аморфной составляющей – ПТБА: она возрастает больше, чем на порядок по мере изменения соотношения мономер : инициатор.

Продукты характеризуются мономодальным узким ММР (таблица), и сравнительно небольшая длина составляющих блоков позволяет оценить эти продукты как блок-соолигомеры.

Пик, соответствующий фазовому переходу ЖК фазы в ПТФ-ЗПА, проявляется на кривых ДСК (рис. 1а) только в сополимерах с высоким содержанием этого блока, когда температура перехода понижается почти на 40° (кривая 3) по сравнению с гомоолигомером (кривая 1). Однако температура стеклования блока, пониженная на 20° по сравнению с гомоолигомером, отчетливо проявляется на кривых ДСК соолигомеров в широком интервале составов. В отличие от обычной ступеньки на кривой, стеклование, соответствующее ПТФ-ЗПА в блок-соолигомерах, имеет вид пика, что свидетельствует о значительной релаксации удельного объема в процессе рас-

стекловывания. Указанный пик стекловывания в большинстве синтезированных соолигомеров проявляется в комбинации со ступенькой стекловывания (кривые 4–6) при температуре, характерной для ПТБА ( $\sim 45^\circ\text{C}$ ) (кривая 2). Отметим, что отсутствие пика, соответствующего фазовому переходу в блоке ТФ-ЗПА, вовсе не означает, что он не образует ЖК-фазу при более высоких содержаниях ПТБА. Напротив, как показали оптические исследования, оптически анизотропные области микронных размеров, обратимо исчезающие и появляющиеся при  $104\text{--}107^\circ\text{C}$ , сохраняются в блок-соолигомерах, содержащих по крайней мере до 34 об. % дискотика.

Присутствие упорядоченной структуры в блок-соолигомерах зафиксировано и методом рентгеновской дифракции (рис. 1б). На дифракционных кривых имеется набор дифракционных максимумов, которые, как было показано ранее [6, 7], соответствуют гексагональной упаковке структур цилиндрического типа на основе замещенных трифениленов в дискотических жидкокристаллах. Малоугловый 110 рефлекс при  $2\theta = 5.0$  град отвечает среднему расстоянию 1.75 нм между центрами цилиндров, а широкоугловой 002 рефлекс при  $2\theta = 25.0$  град соответствует расстоянию между трифениленовыми фрагментами (дисками) вдоль цилиндров. Диффузные гало, проявляющиеся на кривой 4 (рис. 1б), отвечают ближнему порядку в расположении фрагментов цепей аморфного ПТБА (кривая 2). Упорядоченная гексагональная упаковка колончатой мезофазы трифениленсодержащего блока сохраняется при повышении объемного содержания аморфного блока по крайней мере до 53 об. %, что соответствует увеличению на порядок длины этого блока.

Очевидно, что наличие двух типов блоков должно приводить к микрофазовому расслоению, которое подтверждается совокупностью приведенных выше данных. На рис. 2 видно, что электронная микроскопия фиксирует появление дискретных частиц, морфологический тип которых может быть описан в терминах сфероподобных образований, появляющихся в виде темных структур на фоне более светлой матрицы. В блок-соолигомере, содержащем практически близкие по длине короткие блоки ПТФ-ЗПА (8 звеньев) и ПТБА (6 звеньев), размер этих частиц достигает 0.1 мкм (рис. 2а). По мере повыше-

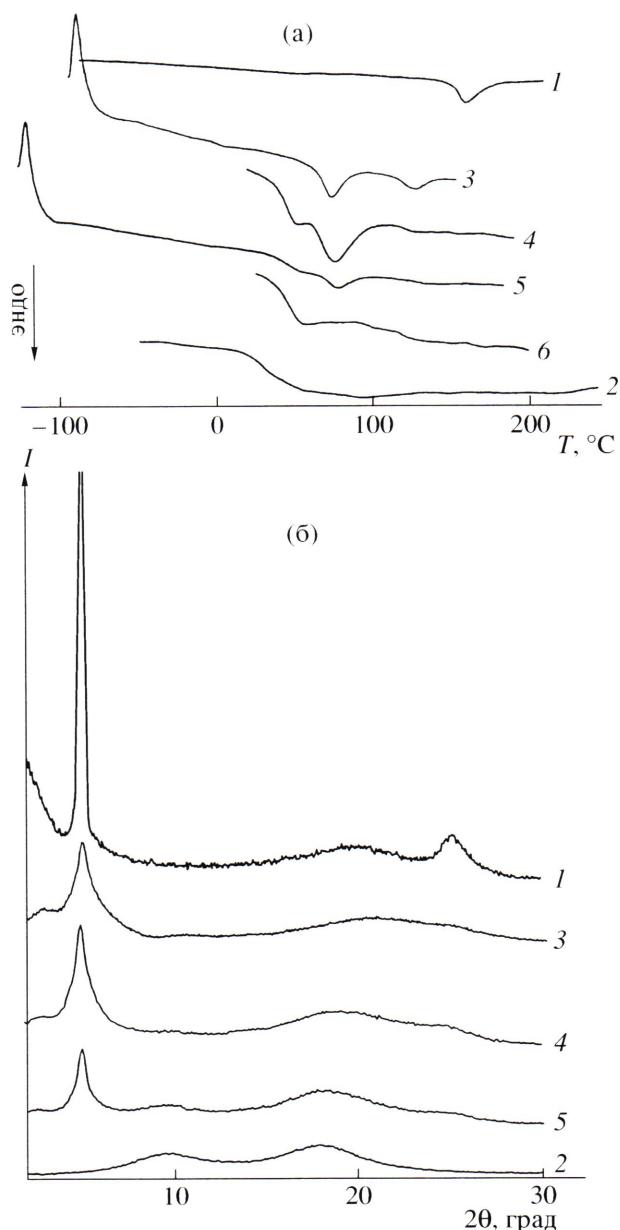
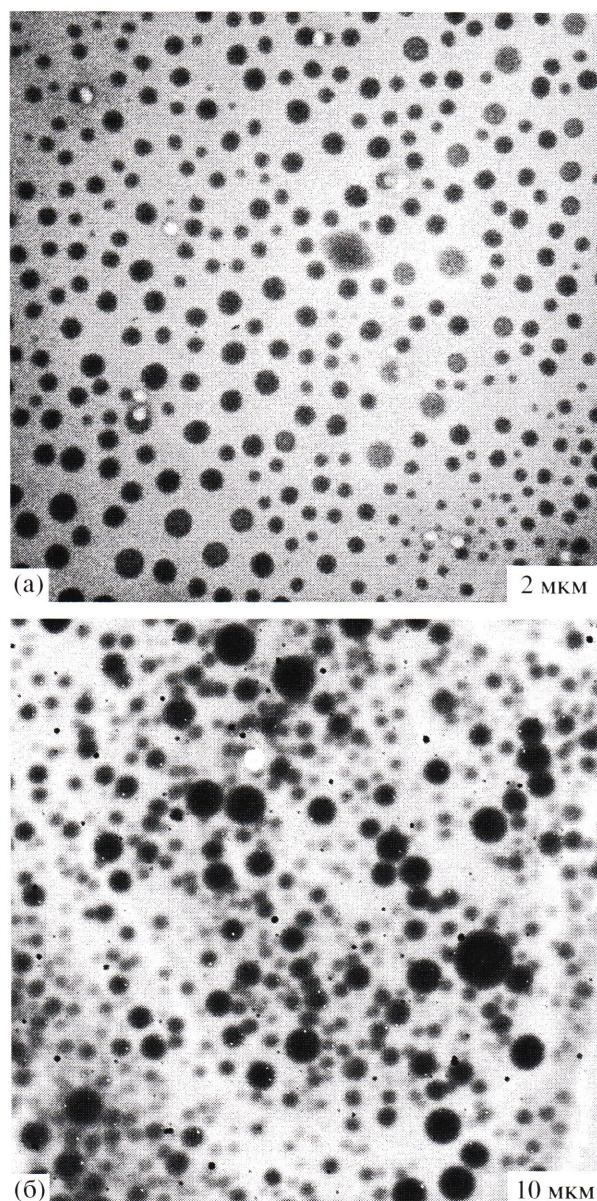


Рис. 1. Кривые ДСК (а) и дифрактограммы (б) гомоолигомеров ПТФ-ЗПА (1) и ПТБА (2) и соответствующих соолигомеров, содержащих 12 (3), 34 (4), 53 (5) и 74 об. % ПТБА (6).

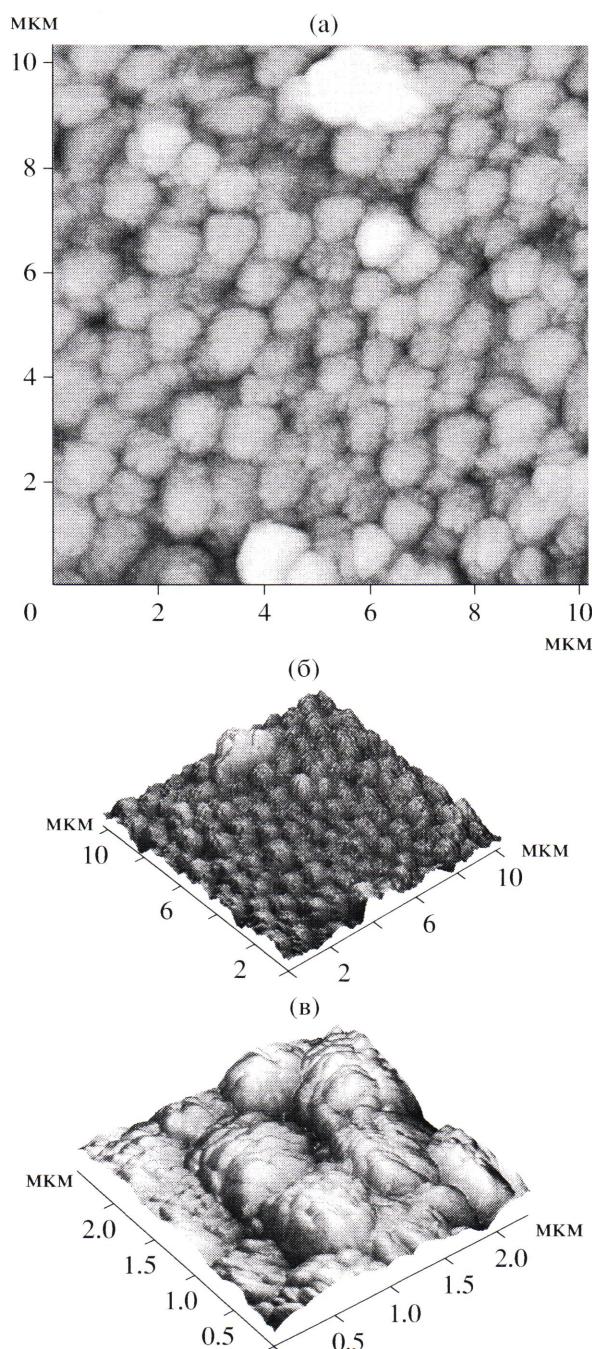
ния содержания (длины блока) ПТБА характер морфологических образований не изменяется. Однако размер образований увеличивается больше, чем на порядок и составляет 1–3 мкм, если для аморфного блока достигает 74 об. %, что соответствует  $P_n$  ПТБА, равной 101 (рис. 2в).

На присутствие структур микронных размеров указывают и данные АСМ, приведенные на рис. 3 для ЖК-олигомера, и на рис. 4 для его соолигоме-



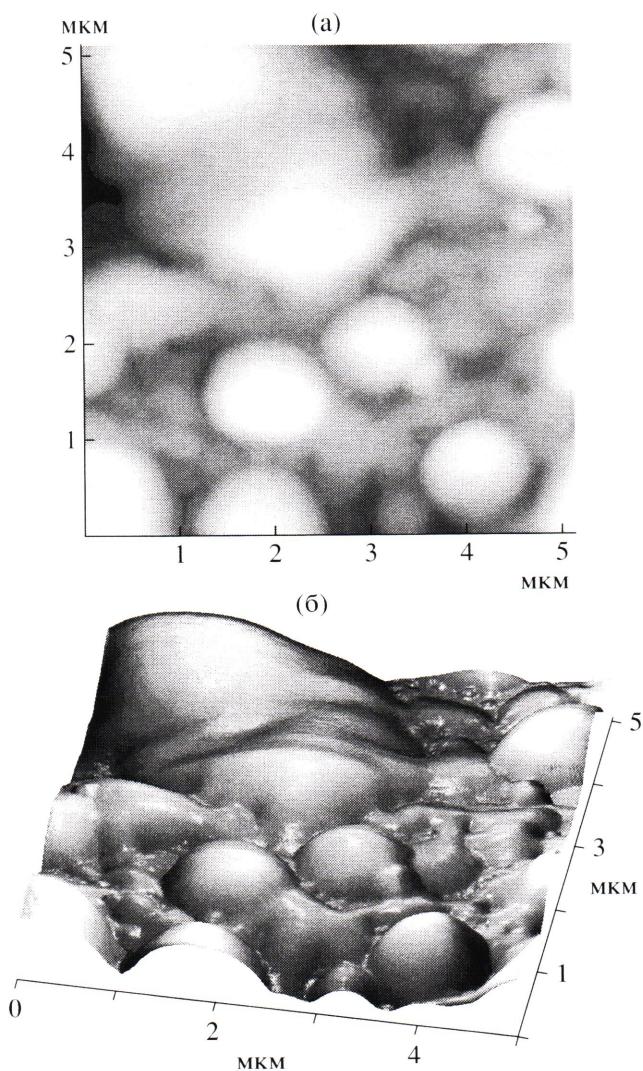
**Рис. 2.** Электронно-микроскопические фотографии блок-коолигомеров, содержащих 12 (а) и 74 об. % ПТБА (б).

ра с ПТБА. Рельеф поверхности пленки олигомера ПТФ-ЗПА представлен совокупностью плотно упакованных частиц диаметром 0.8–0.9 мкм. Характерная шероховатость поверхности, которую можно в определенной степени отнести к длине выходящих на поверхность структур, соответствует 100–180 нм. Обращает на себя внимание то, что каждая частица микронных размеров в свою очередь имеет внутреннюю зернистую структуру с размером зерна около 200 нм (рис. 3а). Это означает, что олигомер ПТФ-ЗПА проявляет



**Рис. 3.** Рельеф поверхности пленки олигомера ПТФ-ЗПА (а) и трехмерное изображение поверхности того же образца. Скан 10 × 10 мкм (а, б) и 2.5 × 2.5 мкм (в).

ярко выраженную тенденцию к упорядочению на различных уровнях структурного порядка, включая микро- и наноуровень. Введение аморфного блока существенно изменяет структуру поверхности (рис. 4), которая становится более плоской, хотя признаки структурной упорядоченности, присущей блоку ПТФ-ЗПА, на уровне микрон-



**Рис. 4.** Рельеф поверхности пленки соолигомера, содержащего 34 об. % ПТБА (а) и трехмерное изображение поверхности того же образца (б). Скан  $10 \times 10$  мкм.

ных размеров еще сохраняются. Возникает впечатление, что аморфная фаза проявляет тенденцию к выходу на поверхность и экранированию упорядоченных структур.

Суммируя изложенное, можно утверждать, что блок-соолигомеры, содержащие короткий блок дискоитического ЖК-полимера и различные по длине блоки аморфного полимера, проявляют безусловную тенденцию к формированию существующих ЖК- и аморфной фаз, однозначно идентифицируемых методами рентгеновской дифракции и ДСК. Однако, учитывая размер индивидуальных блоков, степень полимеризации которых не превышает восьми звеньев для дискоити-

ческого блока ПТФ-ЗПА и изменяется от 6 до 100 для блоков ПТБА, размер истинных доменных структур, отвечающих микрофазовому расслоению, должен был бы лежать в области наноразмеров. Но использование методов электронной и атомно-силовой микроскопии выявляет морфологические особенности тонких пленок, полученных нанесением из общего растворителя, которые свидетельствуют о формировании достаточно упорядоченных структур микронного размера. Последнее позволяет высказать предположение о том, что уже в растворах блок-соолигомеры с короткой дискоитической компонентой, образующей колончатые фазы, проявляют тенденцию к упорядочению, возможно, в форме мицелл, при агрегации которых возникают крупные структурные образования. Очевидно, что исследованные системы не имеют выраженного амфи菲尔ного характера, который обычно способствует агрегации соолигомеров уже в растворах, и оба блока следует отнести к липофобным системам. Тем не менее, полученные результаты указывают на то, что подобные процессы структурной организации происходят и в пленках блок-соолигомеров, что является, по-видимому, следствием процессов мицеллобразования уже в растворах, изучение которых представляет предмет наших дальнейших исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ober C.K., Mao G. // *Handbook of Liquid Crystals* / Ed. by Demus D., Goosby J., Gray G.W., Spiess H.-W., Vill V. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1998. V. 3. P. 66.
2. Boden N., Bushby R.J., Clements J., Movaghfar B. // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 83. № 6. P. 3207.
3. Boden N., Bushby R.J., Eichhorn H., Lu Z.-B., Abeysekera R., Robardes A.W. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech. A*: 1999. V. 332. P. 2803.
4. Boden N., Bushby R.J., Lu Z.-B., Eichhorn H. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech. A*: 1999. V. 332. P. 2791.
5. Otmakhova O.A., Kuptsov S.A., Talroze R.V., Patent T.E. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 9. P. 3432.
6. Schumacher P. PhD Dissertation. Mainz: Iogannes Gutenberg Univ., 1995.
7. Отмахова О.А., Коваль М.А., Василец В.Н., Юрanova Т.И., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А., Ringsdorf H., Schumacher P. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1726.

## Microphase Separation in Block Cooligomers Based on a Discotic Liquid-Crystalline Block

**O. A. Otmakhova<sup>a</sup>, A. V. Kraev<sup>b</sup>, E. V. Semenova<sup>c</sup>, S. S. Abramchyuk<sup>c</sup>,  
R. V. Talroze<sup>a</sup>, and N. A. Platé<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

<sup>b</sup> *Advanced Quantum Technologies Inc., Novato, CA 94945, USA*

<sup>c</sup> *Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leniskie gory, Moscow, 119899 Russia*

*e-mail:* [otmakhova@ips.ac.ru](mailto:otmakhova@ips.ac.ru)

**Abstract**—Block cooligomers of 2,6,7,10,11-pentapentyloxy-3-(3-acryloylpropoxy)triphenylene and poly(*tert*-butyl acrylate) have been synthesized by the atom-transfer living radical polymerization. The pre-formed 2,6,7,10,11-pentapentyloxy-3-(3-acryloylpropoxy)triphenylene block comprising eight monomer units was used as a macroinitiator with a fixed length, whereas the length of the poly(*tert*-butyl acrylate) block was varied through a change in the monomer-to-macroinitiator ratio. The microphase separation phenomenon has been established with DSC and X-ray diffraction. However, the sizes of discrete structures observed via transmission electron microscopy and atomic-force microscopy lie in the micron-size length (0.1–3.0  $\mu\text{m}$ ). This fact is inconsistent with the molecular characteristics of individual blocks. It is proposed that the micron-sized structural elements are not true domain structures belonging to each phase but reflect the occurrence of aggregation in solution preceding formation of thin films.