

УДК 541.64:539.2

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МУЛЬТИБЛОК-СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРЭТИЛЕНОКСИДОВ

© 2006 г. В. В. Зуев

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр. 31

Поступила в редакцию 20.12.2005 г.

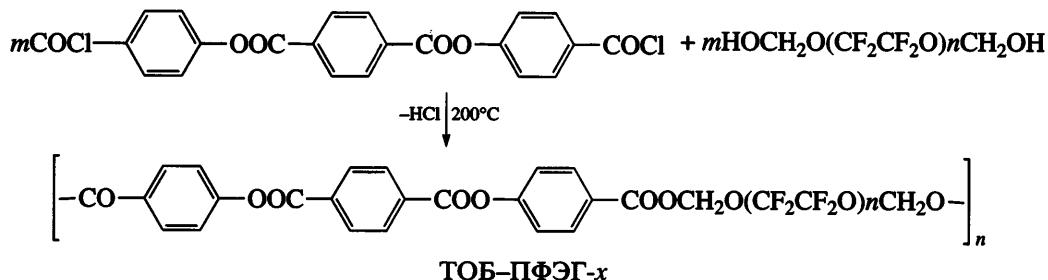
Принята в печать 20.12.2006 г.

Синтезированы жидкокристаллические мультиблок-сополимеры, содержащие мезогенные фрагменты жидкокристаллического блока в основной цепи и перфторэтиленоксидные блоки с молекулярными массами 1000–4000. Методами оптической поляризационной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучено их фазовое поведение.

De Женом была высказана идея о возможности создания искусственных мускулов на основе ЖК-блок-сополимеров, в которых ЖК-блок содержит мезогенные группы в основной цепи [1]. В отличие от блок-сополимеров с ЖК-блоком, содержащим мезогенные группы в боковых цепях, ограниченное число которых все же было синтезировано [2], примеры синтеза ЖК-блок-сополимеров рекомендованного де Женом типа носят единичный характер [3]. Представляется, что правильной стратегией синтеза подобных систем является получение мультиблок-сополимеров поликонденсационным методом, что значительно упрощает процедуру синтеза и позволяет варьировать структуру блок-сополимера путем выбора диольной компоненты. В качестве диольной компоненты ранее были использованы коммерческие ПЭГ [4]. В случае применения в качестве мезогенного блока терефталоил-бис-4-оксибензоата ЖК-систему удалось получить только для

ПЭГ-300. Кроме того, низкая термическая стабильность ПЭГ обязывала проводить безакцепторную поликонденсацию при относительно низких температурах (160–170°C). В результате получались мультиблок-сополимеры с низкой ММ [4]. Альтернативой ПЭГ могут быть их перфторированные аналоги – перфторэтиленгликоли (ПФЭГ), производимые фирмой “Dow Corning”. Преимуществом фторполимеров является комбинация высокой термической стабильности, химической инертности, интересных поверхностных свойств и низких диэлектрических постоянных с биосовместимостью, важной при применении в качестве медицинских имплантантов [5].

В настоящей работе высокотемпературной безакцепторной поликонденсацией дихлорангидрида терефталоил-бис-4-оксибензоата (ТОБ) и ПФЭГ с $M = 1000–4000$ синтезирован набор ЖК-мультиблок-сополимеров ТОБ–ПФЭГ- x ($x = 1000, 2000, 4000$) со средневесовой ММ до 1×10^5 (таблица).



Фазовое поведение синтезированных мультиблок-сополимеров изучено с помощью поляризационной оптической микроскопии и ДСК. Как

E-mail: zuev@hq.macro.ru (Зуев Вячеслав Викторович).

показывает микроскопия, полимеры ТОБ–ПФЭГ-1000 и ТОБ–ПФЭГ-2000 обладают ЖК-свойствами, тогда как ТОБ–ПФЭГ-4000 нет. Это подтверждают данные ДСК-измерений (рис. 1). ТОБ–ПФЭГ-4000 является аморфным полиме-

Свойства мультиблок-сополимеров ТОБ-ПФЭГ- x

x	[η] (ТГФ, 25°C), дл/г	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$T_{пл}^*$	$\Delta H_1^*, \text{Дж/г}$	$T_{и}^*$	$\Delta H_2^*, \text{Дж/г}$
1000	1.08	3.5	7.6	2.17	112.6	11.6	172.1	3.4
2000	1.30	4.4	9.9	2.23	106.7	13.9	152.6	2.9
4000	1.05	3.3	8.1	2.43	—	—	—	—

* Первое нагревание.

ром; какие-либо фазовые переходы на кривых ДСК для него не наблюдаются. ТОБ-ПФЭГ-1000, имеющий относительно короткий ПФЭГ-блок, проявляет сравнительно простое фазовое поведение с температурой плавления $T_{пл} = 113^\circ\text{C}$ и температурой изотропизации $T_{и} = 172^\circ\text{C}$. Особенностью фазового поведения полимеров с фто-

рированными блоками оказывается практически полное отсутствие переохлаждения: кристаллизация происходит при 109°C (рис. 1). Более сложное фазовое поведение наблюдается для ТОБ-ПФЭГ-2000. Если стабильность мезофазы для него несколько снижается ($T_{и} = 152^\circ\text{C}$ при первом нагревании и 157°C – при втором), то пик плавления оказывается сложным. Он состоит из трех пиков при 100, 105 и 110°C при втором нагревании, которым соответствуют пики при 90, 99 и 106°C на кривой охлаждения. Подобное фазовое поведение может быть связано как с переходами из одной кристаллической модификации в другую, так и с существованием нескольких высокоупорядоченных мезофаз.

Таким образом, получены ЖК-мультиблок-сополимеры с протяженными перфтороксидными фрагментами, перспективные для биомедицинского применения как компоненты искусственных мускулов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПФЭГ-1000, ПФЭГ-2000 и ПФЭГ-4000 фирмы “Dow Coming”. Диоксид терефталоил-бис-4-оксибензоата был синтезирован по методике [6].

Мультиблоксополимеры ТОБ-ПФЭГ- x синтезировали следующим образом.

Эквимольные количества мономеров (по 5 ммоль) в 4 мл α -хлорнафтилина нагревали в токе аргона в пробирке для поликонденсации в течение 1 ч при 200°C . После этого полимер осаждали в толуол, и переосаждали из хлороформа в этиловый спирт. Выход количественный. Спектр ПМР для ТОБ-ПФЭГ-1000 (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 8.34 с (терефталоил, 4Н); 8.16 д (*мета*, 4Н, 8.54); 7.38 д (*ортто*, 4Н, 8.54); 4.71 т (CH_2 , 4Н, 7.5). ИК-спектр (в таблетке KBr), cm^{-1} : 3020, 1744 (C=O), 1644, 1600, 1493, широкая полоса 1296–1066 (сим-

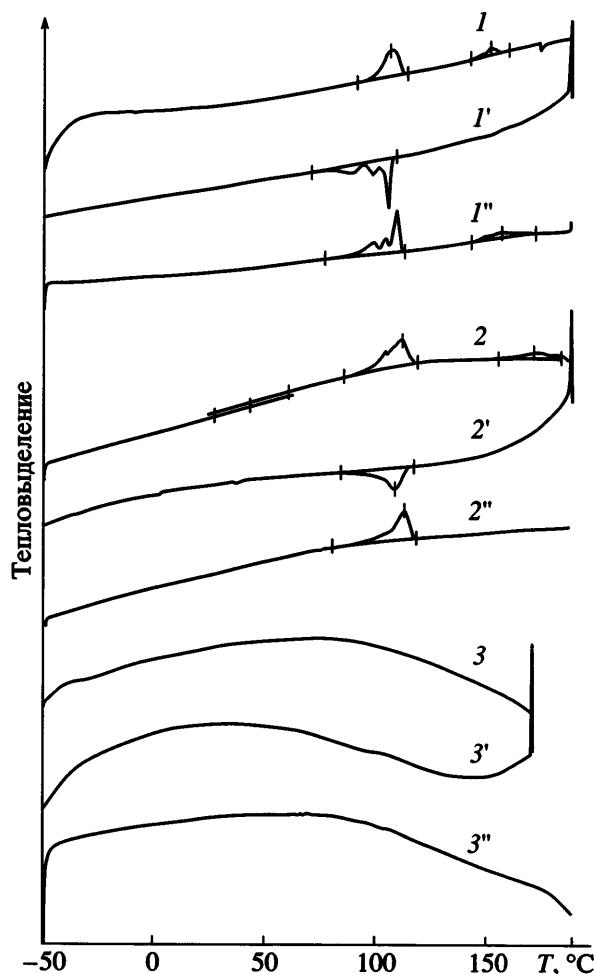


Рис. 1. Кривые ДСК для мультиблок-сополимеров ТОБ-ПФЭГ-2000 (1, 1', 1''); ТОБ-ПФЭГ-1000 (2, 2', 2''); ТОБ-ПФЭГ-4000 (3, 3', 3''). 1-3 – нагревание, 1''-3'' – охлаждение, 1'''-3''' – повторное нагревание.

метрические и асимметричные колебания CF_2). Спектральные характеристики остальных блок-сополимеров аналогичны.

Микроскопические исследования проводили на столике для определения температур плавления с поляризационным микроскопом "Боэтиус". Калориметрические эксперименты выполняли на ДСК-калориметре "Perkin Elmer Pyris 1" при скорости нагревания 10 град/мин.

Спектры ПМР записывали на приборе "Bruker AC 200" с рабочей частотой 200 МГц, ИК-спектры – на спектрофотометре "Bruker Virtex".

ММ полимеров определяли методом ГПХ на приборе "Waters Associates Model 440", используя колонки Microstyragel (пористость 10^3 , 10^4 и 10^5 Å), ТГФ в качестве элюэнта и УФ-детектор ($\lambda = 254$ нм). Калибровку осуществляли по фторсодержащему каучуку СКТ-ФТ-100 (Государст-

венное унитарное предприятие "Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Gennes G., Herbert M., Neckers D.C.* // *Macromol. Symp.* 1997. V. 113. P. 1.
2. *Lee M., Cho B., Zin W.C.* // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 4. P. 3869.
3. *Naciri J., Srinivasan A., Jeon H., Nikolov N., Keller P.* // *Macromolecules.* 2003. № 22. P. 8499.
4. *Пиранер О.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС РАН, 1989.
5. *Noort R.V., Black M.M.* // *Biocompatibility of Clinical Implantant Materials / Ed. by Williams D.F.* Boca Raton: CRC Press, 1981.
6. *Зуев В.В., Скороходов С.С.* // *Высокомолек. соед.* Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 440.

Liquid-Crystalline Multiblock Copolymers Based on Perfluoroethylene Oxides

V. V. Zuev

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—LC multiblock copolymers containing mesogen fragments of LC blocks in the backbone and perfluoroethylene oxide blocks with molecular masses of 1000–4000 have been synthesized. The phase behavior of the copolymers has been investigated by optical polarization microscopy and differential scanning calorimetry.