

УДК 541.64:539.2:535.5

## ОПТИЧЕСКИ ИЗОТРОПНАЯ МЕЗОФАЗА В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРАХ С БОКОВЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ<sup>1</sup>

© 2007 г. Е. Б. Барматов\*, Д. А. Пебалк\*\*, М. В. Барматова\*\*\*

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

\*\*LG Chem Ltd

123610 Москва, Краснопресненская наб., 12

\*\*\*Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 17.05.2006 г.

Принята в печать 03.08.2006 г.

Методом радикальной сополимеризации получены две серии гребнеобразных сополимеров поли(4-(4-цианобифенил-4'-илокси)бутилакрилат)-ко-(4-(6-акрилоилоксигексил-1-окси)изофталевая кислота)) и поли(4-(6-акрилоилоксигексил-1-окси)бензойная кислота)-ко-(акриловая кислота)) и построены их фазовые диаграммы. Для сополимеров ряда составов обнаружено образование оптически изотропной мезофазы, которая характеризуется отсутствием двулучепреломления, а также высокой оптической прозрачностью. В то же время на ДСК-кривых этих соединений фиксируется четко выраженный фазовый переход с теплотой плавления 2–5 Дж/г. Методом ИК-спектроскопии исследованы особенности формирования водородных связей в сополимерах. Сделано предположение о связи микрофазового разделения между гидрофобными и гидрофильтральными звеньями сополимеров с образованием оптически изотропной мезофазы.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее важных характеристик низкомолекулярных и полимерных ЖК-соединений является эффект ДЛП [1]. Практически все области применения жидких кристаллов основаны на использовании их оптической анизотропии, параметрами которой можно эффективно управлять внешними электрическими и магнитными полями.

Тем не менее, несмотря на, казалось бы, однозначную связь оптической анизотропии с наличием ЖК-упорядочения описан ряд так называемых “изотропных” мезофаз [2]. Сочетание двух несовместимых терминов современному исследователю может показаться таким же странным, каким название “жидкие кристаллы” представлялось в начале прошлого века. На самом деле под изо-

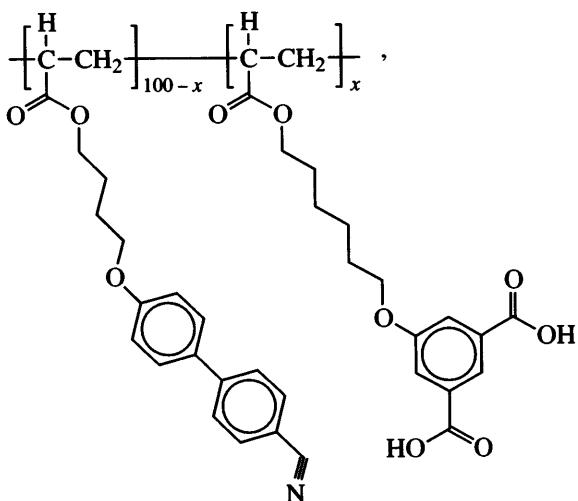
тропией в данном случае понимается не отсутствие элементов дальнего молекулярного порядка, которые присущи мезофазам, а пренебрежимо малое ДЛП исследуемых веществ. Хотя для таких фаз характерно отсутствие ДЛП, в то же время данные калориметрического анализа или рентгеноструктурные исследования указывают на существование фаз с элементами дальнего порядка, типичными для жидких кристаллов. К настоящему времени в литературе описаны два вида оптически изотропных мезофаз, в которых отсутствие ДЛП объясняется высокой симметрией молекулярной упаковки (кубические и голубые фазы [2–8]) или формированием “фазы с закрученными границами доменов” (TGB-фазы) с шагом спирали менее длины волны видимого света [9, 10].

В настоящей работе образование оптически изотропных фаз обнаружено для двух серий статистических гребнеобразных сополимеров с боковыми мезогенными группами. К первой из них относятся сополимеры ЦБ-АА6 с цианобифенильными и функциональными карбоксилсодерж-

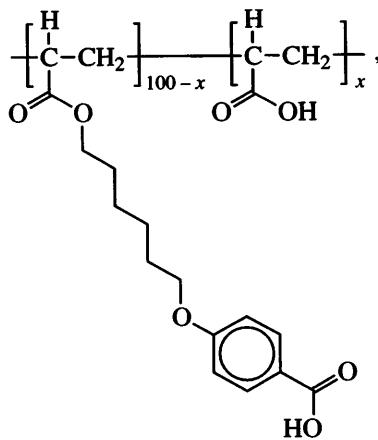
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32461).

E-mail: ebarmatov@moscow.oilfield.slb.com (Барматов Евгений Борисович).

жащими группами (производные изофталевой кислоты). Сополимеры второй серии Аб-АК имеют кислотные фрагменты в обоих мономерных звеньях. Структурные формулы синтезированных соединений приведены ниже.



где  $x = 0$  (ЦБ) и  $100$  (АА6), ЦБ-АА6 ( $0 < x < 100$ ).



где  $x = 0$  (А6) и  $100$  (АК), А6-АК ( $0 < x < 100$ ).

Цель работы – описание особенностей синтеза, фазового поведения гомополимеров и сополимеров, а также детальное рассмотрение формирования водородных связей в изучаемых объектах, тогда как модельные представления о структуре оптически изотропных мезофаз и причинах ее формирования были затронуты в наших предыдущих сообщениях [11–14].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гомополимеры ЦБ, АА6, А6, АК, а также сополимеры ЦБ-АА6 и А6-АК синтезировали методом радикальной полимеризации следующих

мономеров 4-[ $(4'$ -циано-1',1'-бифенил-4-ил)окси]бутил акрилата (М-1), 5-{[6-(акрилоилокси)гексил] окси}изофталевой кислоты (М-2), 4-{[6-(акрилоил)гексил]окси}бензойной кислоты (М-3) и акриловой кислоты в абсолютном свежеперегнанном ТГФ; инициатор ДАК (2 мас. %). Полученные полимеры многократно высаждали из разбавленного (1%) раствора в ТГФ гексаном для удаления остатков мономера, а также олигомеров. Величины  $M_w$  полученных полимеров, по данным ГПХ, равны  $(8–14) \times 10^3$ . Состав сополимеров определяли методом ЯМР и элементного анализа.

**М-1:** К 93 I; ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 7.97 (д, 2 H, Ph), 7.67 (д, 2 H, Ph), 7.62 (д, 2 H, Ph), 7.51 (д, 2 H, Ph), 6.35 (дд, 1 H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), 6.12 (дд, 1 H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 5.81 (дд, 1 H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), 4.21 (т, 2 H, O- $\text{CH}_2$ ), 4.02 (т, 2 H, - $\text{CH}_2-\text{O}$ ), 1.89 (4 H, - $\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ).

**М-2:** ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ , м. д.: 12.8 (2 H, -COOH), 8.06 (м, 1 H, Ph), 7.63 (м, 2 H, Ph), 8.06 (дд, 1 H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), 6.11 (дд, 1 H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), 5.88 (дд, 1 H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 4.12–4.04 (м, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76–1.38 (м, 8 H,  $\text{CH}_2$ ).

**М-3:** К 85 SmA 96 N 103 I; ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 7.95 (д, 2 H, Ph), 6.93 (д, 2 H, Ph), 6.35 (дд, 1 H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), 6.12 (дд, 1 H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), 5.81 (дд, 1 H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), 4.3 (т, 2 H, O- $\text{CH}_2$ ), 4.12 (т, 2 H, - $\text{CH}_2-\text{O}$ ), 1.3–1.9 (м, 8 H, - $\text{CH}_2-$ ).

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”. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре BIORAD FTS6000 в интервале 20–200°C. Спектральное разрешение  $1–4 \text{ см}^{-1}$ .

ММ определяли методом ГПХ. Использовали набор из четырех последовательно соединенных колонок HR5E, HR4, HR3, HR2 Styragel фирмы “Waters”. Система включала рефрактометр “Optilab 903” и многолучевую ячейку статического светорассеяния Dawn DSP-F MALLS фирмы “Wyatt Technology Corp”, управляемые при помощи персонального компьютера. Для их калибровки использовался фильтрованный ТГФ и набор ПС-стандартов Shodex (серия S).

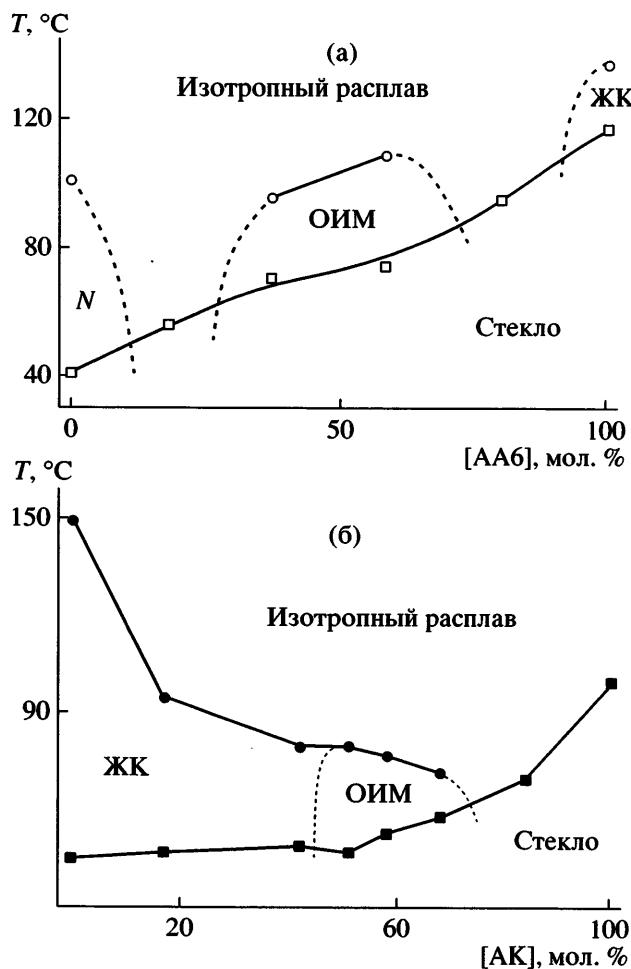


Рис. 1. Фазовое поведение сополимеров серии ЦБ-АА6 (а) и А6-АК (б). ОИМ – оптически изотропная мезофаза.

РСА проводили в режиме “на просвет” на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ , Ni-фильтр), а также установке “Rigaku” с вращающимся анодом и медным источником. Напряжение на аноде составляло 50 кВт при токе 300 мА. Для измерений использовали наиболее интенсивную характеристическую линию медной мишени с длиной волны 1.54 Å. Для записи дифрактограмм использовали регистрирующую систему, состоящую из плоского массива детекторов, управляемых персональным компьютером.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

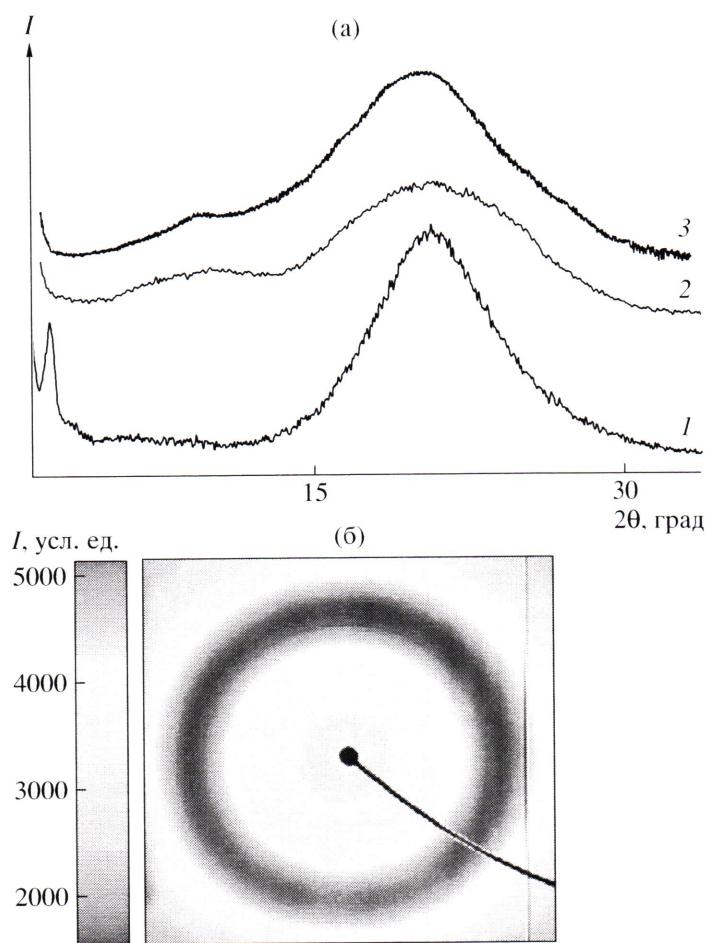
Фазовое поведение гомополимеров, а также сополимеров ЦБ-АА6, А6-АК изучали методами ДСК, рентгеновского рассеяния, а также поляризационной микроскопии. На рис. 1 показаны фа-

зовые диаграммы, построенные на основе полученных экспериментальных данных.

Образование нематической фазы в гомополимере ЦБ подтверждало методом оптической поляризационной микроскопии по характерной для нематических жидких кристаллов мраморной текстуре. Согласно литературным данным [15, 16], а также проведенным дополнительным исследованиям, гомополимер А6 формирует энантиотропную *SmA*-фазу. На это указывает характерная для смектиков *A* веерная текстура, наблюдаемая методом оптической поляризационной микроскопии, а также положение малоуглового рефлекса в сочетании с аморфным гало в больших углах на дифрактограмме полимера (рис. 2). Толщина смектического слоя, рассчитанная из данных рентгеновского рассеяния, составляет 35.2 Å, что близко к удвоенной длине боковых фрагментов. Это позволяет говорить об образовании в полимере А6 двуслойной *SmA*<sub>2</sub>-фазы. Роль жестких анизодиаметричных фрагментов, отвечающих за образование мезофазы, в полимере А6 играют устойчивые водородно-связанные циклические димеры концевых карбоксильных групп *n*-оксибензойной кислоты, как это изображено на рис. 3а.

Следует обратить внимание на достаточно высокое значение энталпии изотропизации (18–20 Дж/г) полимера А6. Можно предположить, что помимо образования анизодиаметричных димеров существенный вклад в стабилизацию смектической фазы также вносят гидрофобно-гидрофильные взаимодействия. Действительно, на рис. 3а хорошо видно, что для ЖК-полимера А6 характерна структура типа “слоенного пирога” с чередованием неполярных углеводородных слоев, образуемых основными цепями и алифатическими спейсерами, и полярных областей концевых функциональных карбоксильных групп. Таким образом, нарушение смектической организации требует затрат энергии не только на диссоциацию (разрушение) или разупорядочение димеров оксибензойной кислоты, но и на преодоление микрофазового разделения.

Известны работы, в которых полимеру А6 приписывается образование *SmC*-фазы [17, 18], с характерным наклоном боковых групп по отношению к слоям. В цитированных работах на фоторентгенограмме ориентированного образца А6



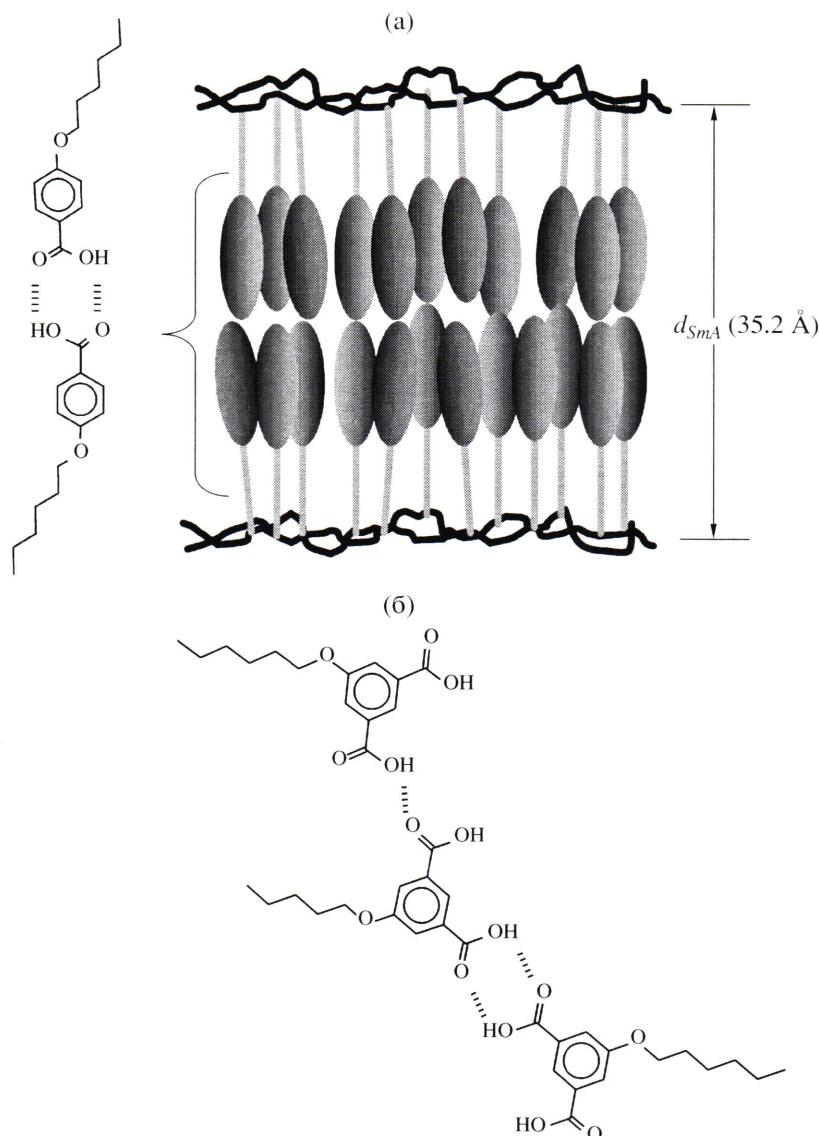
**Рис. 2.** Дифрактограммы полимеров А6 (1), АА6 (2) и ЦБ-АА6(37) (3) (а) и фоторентгенограмма сополимера ЦБ-АА6(58) (б) при 20°C.

в области больших углов рассеяния наблюдается “четырехточечная” картина, а на экваторе концентрируются узкие малоугловые рефлексы, что является свидетельством образования *SmC*-фазы. Положение малоуглового рефлекса на дифрактограмме также смешено в область больших углов ( $d_1 = 29.8 \text{ \AA}$ ). Можно предположить, что обнаруженное различие в фазовом поведении полимера А6 синтезированного в настоящей работе и описанного в публикациях [17, 18] связано с известной для ЖК-полимеров зависимостью фазового состояния от ММ. Исследованный в данной работе полимер А6 характеризуется достаточно низкой степенью полимеризации (менее 20) и фактически является олигомером. По-видимому, увеличение ММ полимера А6 может привести к изменению его фазового поведения, проявляющегося в образовании *SmC*-фазы. Однако авторы [17, 18] не приводят значений ММ исследованного ими образца А6, что не позволяет провести

сравнение свойств полимеров. Можно лишь сделать предположение, что в цитируемых работах ММ полимера А6 выше, что обусловлено условиями проведения полимеризации<sup>2</sup>.

Для гомополимера АА6, в боковых звеньях которого расположено по две карбоксильные группы, по данным ДСК (рис. 4) наблюдается фазовый переход первого рода с теплотой плавления 1.9 Дж/г. Невысокая величина энталпии, а также отсутствие на дифрактограмме малоугловых рефлексов не позволяет отнести ЖК-фазу полимера АА6 к смектическому типу. К сожалению, изучение АА6 методом оптической поляризационной микроскопии также не дает возможности однозначно определить природу мезофазы, по-

<sup>2</sup> В работах [17, 18] в качестве среды полимеризации использовали бензол, который характеризуется существенно меньшей константой передачи цепи на растворитель, чем ТГФ, применявшейся в настоящем исследовании.



**Рис. 3.** Схематическое изображение образования смектического слоя в полимере А6 (а), а также различные варианты образования водородных связей в полимере АА6 (полимерные цепи опущены) (б).

скольку наблюдаются нетипичные для нематиков и смектиков ДЛП-текстуры.

Приведенные экспериментальные факты указывают на то, что гомополимер АА6 склонен к термотропному мезоморфизму несмотря на отсутствие в его составе анизодиаметричных молекулярных фрагментов. Часто используемая для объяснения формирования смектических фаз производными *n*-замещенных карбоновых кислот [19] возможность образования палочкообразных димеров путем водородного связывания концевых карбоксильных групп (рис. 3б) в данном случае вряд ли может быть реализована в силу

геометрических соображений. По-видимому, формирование ЖК-фазы в гомополимере АА6 связано с микросегрегацией гидрофобных основных цепей и полярных концевых групп изофталиевой кислоты, как в случае ламелярных фаз ПАВ [20].

Анализ фазовой диаграммы сополимеров ЦБ-АА6 показывает, что введение даже небольшой доли (18 мол. %) звеньев функционального карбоксилсодержащего мономера АА6 в гомополимер ЦБ приводит к нарушению ЖК-упорядочения боковых фрагментов. Точно такая же картина наблюдается при замещении части боковых

групп ААб цианобифенильными фрагментами, т.е. для сополимера, содержащего 80 мол. % звеньев ЦБ. Исчезновение мезофазы в сополимерах ЦБ-ААб(18) и ЦБ-ААб(80) подтверждается данными поляризационной микроскопии (отсутствие ДЛП), а также отсутствием пиков на кривых ДСК. Однако для сополимеров ЦБ-ААб, содержащих 37 и 58 мол. % кислотных звеньев, совершенно неожиданно было обнаружено образование оптически изотропных мезофаз.

На формирование оптически изотропных мезофаз указывает отсутствие ДЛП по данным оптической поляризационной микроскопии, а также высокая оптическая прозрачность пленок сополимеров толщиной 100 мкм (95–97%) в видимой области. В то же время на ДСК кривых сополимеров (рис. 4), снятых в режиме нагревания, наблюдается четко выраженный эндотермический переход с теплотой плавления порядка 3–5 Дж/г. Этот переход обратим и хорошо воспроизводится в режиме циклического охлаждения и нагревания, как это видно на примере сополимера ЦБ-ААб(58). Следует особо отметить, что отжиг сополимеров в температурном интервале, соответствующем образованию оптически изотропных мезофаз, в течение длительного времени (месяцы) не приводит к изменениям их оптических характеристик и температур фазовых переходов. Принимая во внимание рассмотренные экспериментальные данные, можно с уверенностью утверждать, что обнаруженная фаза термодинамически равновесна.

В работе [13] оптически изотропная мезофаза была изучена методом электрического ДЛП. Установлено, что для сополимера ЦБ-ААб(37) закон Керра<sup>3</sup>, выполняется в интервале 40–135°C, т.е. в области как изотропного расплава, так и оптически изотропной мезофазы. Более того, собственное ДЛП сополимера ЦБ-ААб(37) отсутствует или по крайней мере не превышает порога чувствительности электрооптической установки, равного  $\sim 10^{-9}$  [21]. Эти результаты однозначно свидетельствуют об истинной оптической изотропии обнаруженной фазы.

<sup>3</sup> Линейная зависимость квадрата напряженности внешнего электрического поля и наведенного ДЛП. Закон Керра выполняется в изотропных расплавах и используется для изучения предпереходных явлений в жидких кристаллах.

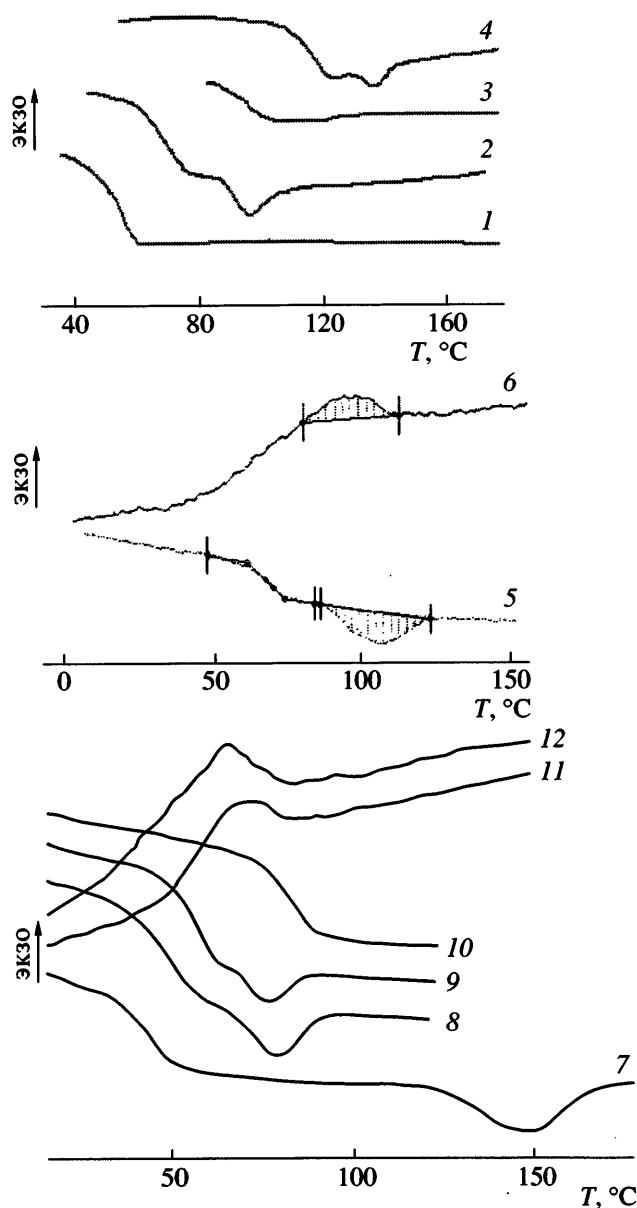


Рис. 4. ДСК-кривые для полимеров ЦБ-ААб(18) (1), ЦБ-ААб(37) (2), ЦБ-ААб(80) (3), ААб (4), ЦБ-ААб(58) (5, 6), А6 (7), А6-АК(58) (8, 11), А6-АК(68) (9, 12), А6-АК(84) (10) снятые в режиме нагревания (1–5, 7–10) и охлаждения (6, 11, 12) (6). Скорость изменения температуры 10 град/мин.

Фазовое поведение сополимеров Аб-АК приведено на рис. 1б. Увеличение содержания немезогенных звеньев АК сопровождается падением температур просветления, а также ростом  $T_c$ . В интервале содержаний звеньев АК 51–68 мол. % сополимеры образуют оптически изотропную мезофазу. Эти сополимеры являются оптически

изотропными, а на их дифрактограммах отсутствуют малоугловые рефлексы. В то же время на ДСК кривых сополимеров А6-АК(51), А6-АК(62) и А6-АК(68) имеется пик плавления, регистрирующийся в режимах нагревания и охлаждения, с теплотой 2.2–2.4 Дж/г, указывающий на структурные перестройки в интервале 72–78°C.

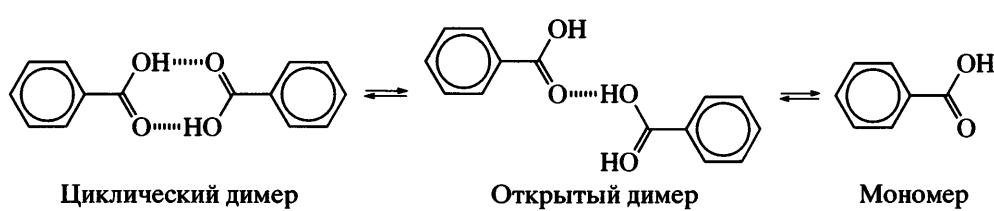
Из литературы известно, что в полиакриловой кислоте и ее сополимерах в области 130–300°C протекают реакции, продуктами которых являются вода (реакция дегидратации) и углекислый газ (реакция декарбоксирования) [22]. В частности, для ЖК-сополимеров ЦБ-АК характерно образование внутримолекулярных ангидридных циклов, которые надежно обнаруживаются методом ИК-спектроскопии по появлению полос 1802 и 1762 см<sup>-1</sup>, отвечающих валентным колебаниям карбонильной группы в шестичленном цикле [23]. Образование ангидридных циклов приводит к увеличению температур стеклования и просветления сополимеров ЦБ-АК, а также существенному росту (более трех порядков) времен релаксации  $\delta$ - и  $\alpha$ -переходов. Однако, по данным ИК-спектроскопии, в сополимерах Аб-АА отсутствуют характерные полосы, свидетельствующие об образовании внутримолекулярных восьмичленных ангидридных циклов. Следовательно, сополимеры Аб-АК не содержат внутри- и межмолекулярных ангидридных циклов, а их образование не может служить причиной формирования оптически изотропных мезофаз в рассматриваемых сополимерах.

Необходимо обратить внимание на то, что теплота перехода для сополимеров ЦБ-ААб, по данным ДСК, в 3–4 раза превышает соответствующие значения для гомополимеров ЦБ и ААб. К сожалению, данные рентгеновского анализа не

позволяют однозначно установить характер упаковки боковых групп в оптически изотропных мезофазах. На дифрактограммах сополимеров ЦБ-ААб, Аб-АК, образующих эти мезофазы, имеются лишь диффузное гало в области больших углов рассеяния ( $D = 4.5 \text{ \AA}$ ), а малоугловые рефлексы отсутствуют (рис. 2).

Сопоставляя фазовые диаграммы сополимеров ЦБ-ААб и Аб-АК, необходимо обратить внимание на сравнительно высокие температуры стеклования сополимеров. Это обусловлено реализацией сильного водородного связывания звеньев АК, Аб и ААб, что способствует росту жесткости полимерных цепей. По-видимому, водородные связи также являются ключевым структурообразующим фактором, создающим условия, благоприятные для формирования оптически изотропных мезофаз.

Рассмотрим образование водородных связей в гомополимерах А<sub>6</sub>, АА<sub>6</sub> и АК, а также в сополимерах ЦБ-АА<sub>6</sub> и А<sub>6</sub>-АК. За характером образующихся водородных связей следили по полосам поглощения карбонильной группы  $\nu_{\text{CO}}$  в области 1650–1750 см<sup>-1</sup>, а также полос валентных колебаний группы ОН, которая может принимать ряд дискретных характеристических значений [24, 25]. Согласно работам Петрова [24], на ИК-спектрах производных алкилоксибензойных кислот можно выделить три основные полосы, отвечающие существованию групп COOH в виде циклических и линейных (открытых) димеров, а также в свободном (мономерном) состоянии. Как следует из литературных данных, водородно-связанные комплексы правильно представлять как динамические образования, находящиеся в постоянном обмене между циклической, открытой и мономерной формами:



Именно это является принципиальным отличием водородно-связанных мезогенных димеров от молекул термотропных жидкокристаллов,

построенных только с помощью ковалентных связей. Исследование водородно-связанных димеров для низкомолекулярных соединений мето-

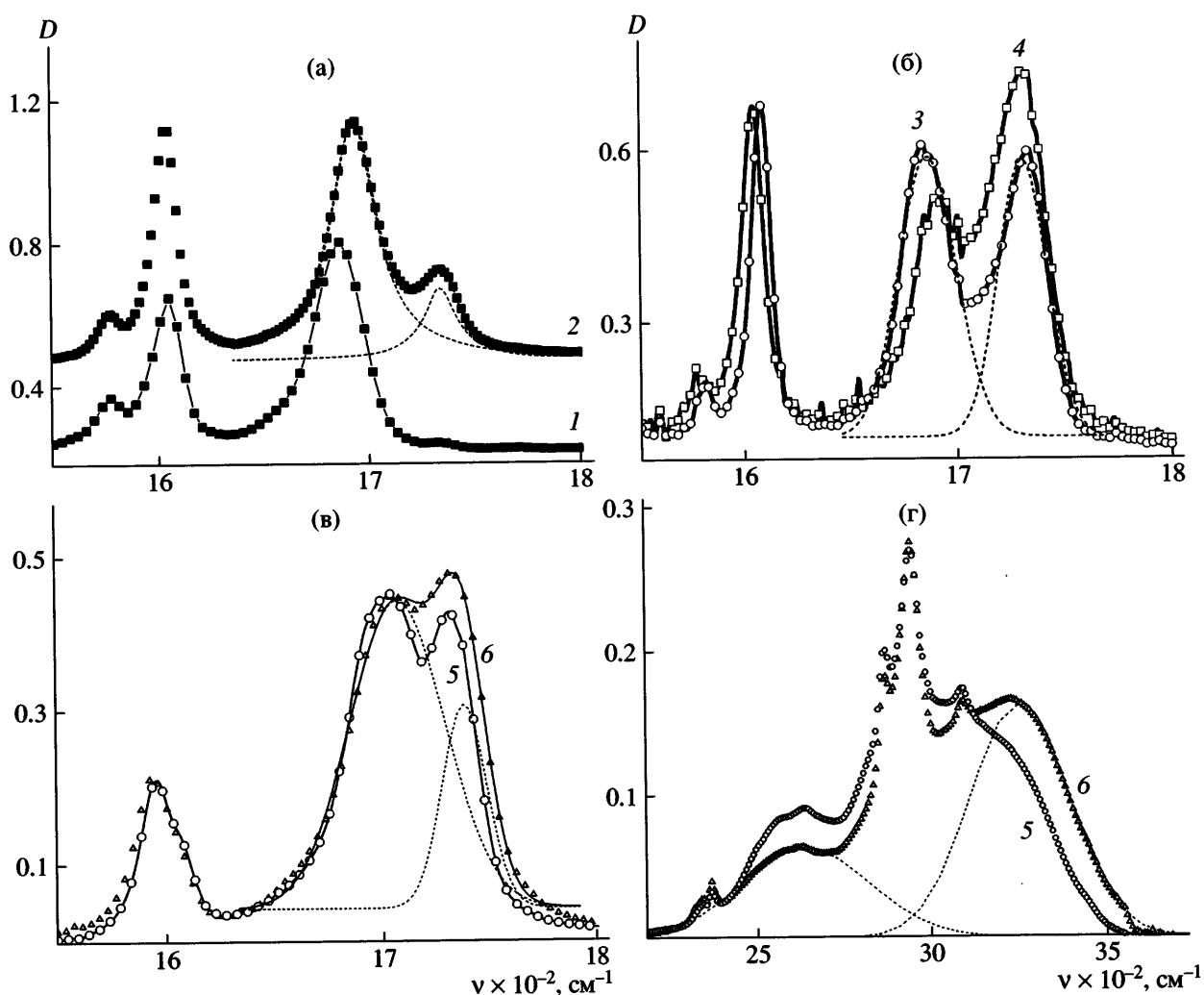


Рис. 5. Фрагменты ИК-спектров ГК (а), ЖК-полимера А6 (б) и АА6 (в, г) при 100 (1), 200 (2), 30 (3, 5), 170 (4) и 190°C (6). Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – результат деления спектра на компоненты.

дом ЯМР  $^2\text{H}$  указывает на их динамический характер [26]. При этом характерное время существования циклических димеров составляет менее 1 мкс. Для производных алкилоксибензойных кислот открытые димеры преобладают при температурах вблизи точки изотропизации [27].

Фрагменты ИК-спектров исследованных полимеров представлены на рис. 5. При анализе спектров обеих серий сополимеров следует принять во внимание поглощение карбонильной группы сложноэфирного фрагмента при 1728–1734  $\text{cm}^{-1}$ . Данная полоса может перекрываться с полосой, соответствующей свободным карбоксильным группам, что не позволяет судить о доли свободных групп COOH в полимерах.

На рис. 5а приведены ИК-спектры низкомолекулярного соединения – гексилоксибензойной кислоты (ГК), которое моделирует строение боковых групп Аб и в котором отсутствуют сложноэфирные группы, затрудняющие анализ ИК-спектров полимеров. При 20–100°C на ИК-спектрах ГК присутствует изолированный пик при 1684  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающий образованию водородных связей (циклического димера). При более высокой температуре появляется полоса 1733  $\text{cm}^{-1}$  валентных колебаний  $\nu_{\text{C=O}}$  свободной карбоксильной группы. В случае ЖК-полимера А6 (рис. 5б) также регистрируется полоса 1684  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая димеризованным группам COOH *n*-оксибензойной кислоты. Для полимера АА6 полоса валентных колебаний  $\nu_{\text{C=O}}$  циклического

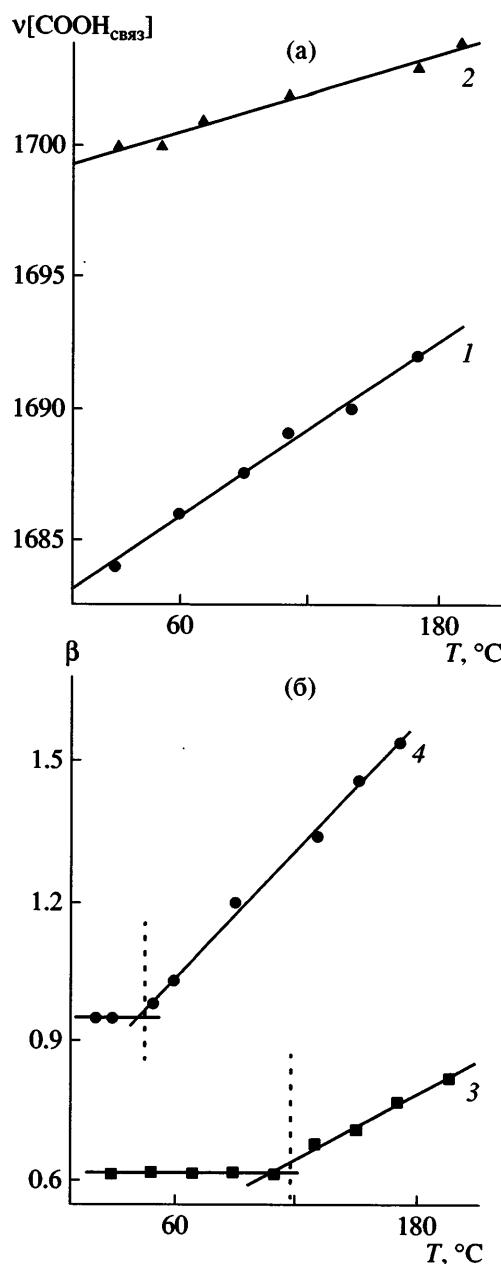


Рис. 6. Влияние температуры на положение волны  $\nu_{\text{C=O}}$  связанных водородной связью групп COOH полимеров A6 (1), AA6 (2) (а), а также параметр  $\beta$  для AA6 (3) и A6 (4) (б). Пунктирные линии – температура стеклования полимеров A6 и AA6.

димера сдвинута в коротковолновую область ( $1700 \text{ cm}^{-1}$ ).

На спектрах A6 и AA6 невозможно выделить индивидуальную полосу свободных карбоксильных групп, поскольку она перекрывается с полосой валентных колебаний сложноэфирной группы. Из сравнения ИК-спектров полимера A6 при

30 и  $170^\circ\text{C}$ , нормированных по полосе  $1604 \text{ cm}^{-1}$ , следует уменьшение интенсивности полосы 1684 и рост полосы при  $1730 \text{ cm}^{-1}$ . В совокупности с результатами изучения низкомолекулярного аналога ГК эти данные однозначно указывают на то, что широкая полоса с максимумом  $1728\text{--}1734 \text{ cm}^{-1}$  представляет собой совокупность двух полос, принадлежащих валентным колебаниям сложноэфирной и свободной карбоксильной групп.

Повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности полос  $1700$  и  $1684 \text{ cm}^{-1}$ , связанное с убылью циклических димеров в гомополимерах AA6 и A6. Однако полного исчезновения этих полос в спектрах AA6 и A6 не удается наблюдать даже при температурах на  $60\text{--}100^\circ$ , превышающих точку изотропизации. С ростом температуры наблюдается также сдвиг полосы  $\nu_{\text{C=O}}$  циклического димера в коротковолновую область, что указывает на уменьшение энергии водородной связи (рис. 6а, прямые 1, 2). Важно отметить, что во всем исследованном интервале температур для ЖК-полимера A6, AA6 и низкомолекулярного аналога ГК не удается выделить полосу, отвечающую валентным колебаниям карбонила в открытом димере. По-видимому, она имеет низкую интенсивность и теряется на фоне других интенсивных полос. Для полиакриловой кислоты удается выделить полосу валентных колебаний  $\nu_{\text{C=O}}$  циклического ( $1704 \text{ cm}^{-1}$ ) и открытого ( $1728 \text{ cm}^{-1}$ ) димеров, а также свободную группу COOH ( $1740 \text{ cm}^{-1}$ ), не участвующую в образовании водородных связей, что хорошо согласуется с результатами работы [28].

Рассмотрим температурную зависимость отношения свободных и связанных групп COOH (рис. 6б, кривые 3, 4). Как было отмечено выше, ИК-спектры полимеров A6, AA6 в карбонильной области плохо разрешены. Поэтому при дальнейшем анализе водородного связывания в смесях будут использованы параметры  $\beta_{\text{A6}} = [D_{1733}/D_{1684}]$  и  $\beta_{\text{AA6}} = [D_{1733}/D_{1696}]$ , связывающие оптическую плотность  $D$  полос ( $D_{1733}$  – сумма двух полос – валентных колебаний C=O мономерной формы кислоты и сложноэфирного фрагмента). Хорошо видно, что ниже  $T_g$  изменение температуры не влияет на величину  $\beta$ . В то же время выше  $T_g$  наблюдается резкое изменение параметра  $\beta$ . Это

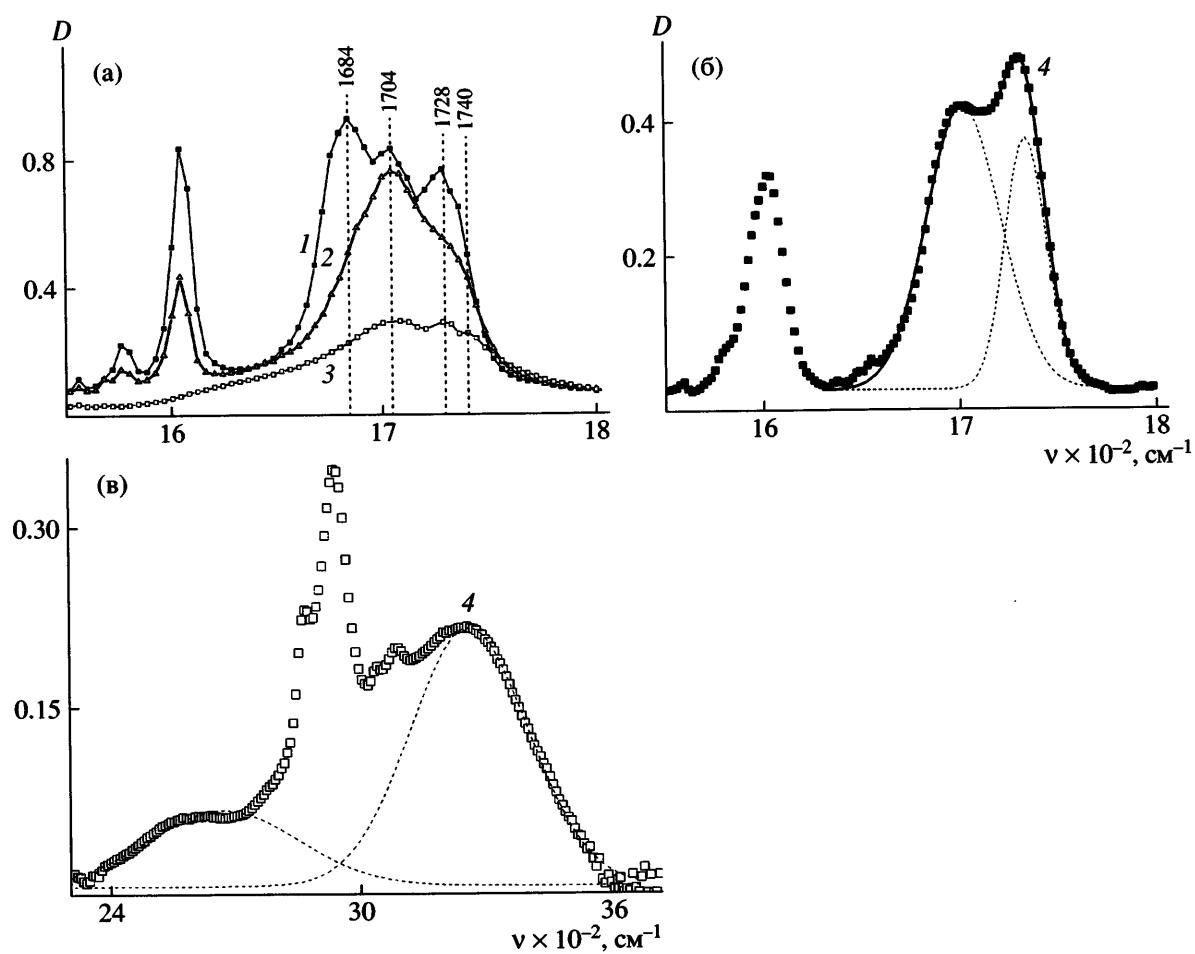


Рис. 7. Фрагменты ИК-спектров сополимеров А6-АК(42) (1), А6-АК(62) (2), АК (3) (а), ЦБ-АА6(58) (4) (б, в – сняты в разных областях ИК-спектра) при 30 (1–3) и 190°C (4). Точки – экспериментальные данные, штриховые линии – результат деления спектра на компоненты.

указывает на то, что важный элемент в механизме водородного связывания в полимерах (распаде циклических димеров) состоит в высокой трансляционной подвижности боковых групп, которая реализуется лишь при температурах, при которых возможно сегментальное движение полимерных цепей. Равновесие циклический димер–свободная группа COOH не претерпевает каких-либо скачкообразных изменений при фазовом переходе жидкий кристалл–изотропный расплав. Повышение температуры до 190°C приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения 2640 и росту полосы поглощения 3200–3300 см<sup>-1</sup>, присущих валентным колебаниям связанный и свободной группы OH, что также свидетельствует о распаде водородных связей в ЖК-полимере А6 и сополимере ЦБ-АА6(58) (рис. 5г и 7в).

ИК-спектры сополимеров А6-АК и ЦБ-АА6 представляют собой суперпозицию спектров исходных полимеров (рис. 7), что значительно затрудняет их анализ. Например, на ИК-спектре сополимера А6-АК(62) присутствует интенсивная полоса при 1704 см<sup>-1</sup>, которая с равной вероятностью может быть отнесена как к циклической димерной форме АК, так и к открытому димеру А6. Как уже отмечалось ранее, полосы поглощения, соответствующей образованию циклических ангидридных структур в данных сополимерах, обнаружено не было.

На основании рассмотренных экспериментальных и литературных данных пока не представляется возможным прийти к однозначному заключению о природе формирования и структуре оптически изотропных мезофаз. Действитель-

но, развитые в литературе представления об их формировании и структуре не могут быть использованы для объяснения отсутствия анизотропии в сополимерах ЦБ-АА6 и А6-АК. Поскольку эти соединения были синтезированы методом радикальной сополимеризации, вряд ли можно ожидать образования кубических или иных фаз с высокой симметрией вследствие отсутствия стереорегулярности в расположении мономерных звеньев, а также композиционной неоднородности сополимеров. Данный факт подтверждается и "бедной" картиной рентгеновского рассеяния. Второй упомянутый выше вид оптически изотропной мезофазы наблюдался только в случае сополимеров с хиральными центрами в составе боковых звеньев [9, 10].

Одной из главных причин отсутствия оптической анизотропии в оптически изотропной мезофазе, видимо, служит протекание процессов микрофазового разделения между гидрофобными и гидрофильными звеньями. Эти процессы, вероятно, могут привести к формированию мезоморфных микрообластей с характерными размерами менее длины волн видимого света. Последнее обстоятельство может служить объяснением отсутствия ДЛП в видимой области спектра для ряда сополимеров серии ЦБ-АА6 и А6-АК. Установление причин формирования и особенностей структурной организации оптически изотропной мезофазы представляет важную задачу фундаментальной науки и является предметом дальнейшего изучения.

Авторы выражают признательность Е.В. Матухиной за рентгеновские исследования полимеров, Т.Е. Гроховской за ДСК-анализ, а также В.П. Шибаеву за активное участие в обсуждении результатов настоящей работы и ряд ценных критических замечаний.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Baron M. // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. № 5. P. 845.
3. Gray G.W., Jones B., Narson F. // J. Chem. Soc. 1957. P. 393.
4. Demus D., Kunicke G., Keelsen J., Sackmann A. // Z. Naturforsch. 1968. V. 23a. P. 84.
5. Nishikawa E., Yamamoto J., Yokoyama H. // Liq. Cryst. 2003. V. 30. P. 785.
6. Matukhina E.V., Shchegolikhina O.I., Makarova N.N., Pozdniakova Y.A., Katsoulis D.R., Godovsky Y.K. // Liq. Cryst. 2001. V. 28. P. 869.
7. Yoshizawa A., Umezawa J., Ise N., Sato R., Soeda Y., Kusumoto T., Sato K., Hiyama T., Takanishi Y., Takezoe H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 942.
8. Weissflog W., Lekto I., Pelzl G., Diele S. // Liq. Cryst. 1995. V. 18. P. 867.
9. Bata L., Fodor-Csorba K., Szabon J., Kozlovsky M.V., Holly S. // Ferroelectrics. 1991. V. 122. P. 149.
10. Kozlovsky M.V., Shibaev V.P., Stakhanov A.I., Weyrauch T., Haase W. // Liq. Cryst. 1998. V. 24. P. 759.
11. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Polushin S.G., Filippov S.K., Rjumtsev E.I. // Proc. XL Int. Symp. on Macromolecules. 2004. CD-ROM book abstract.
12. Rogojin V.B., Polushin S.G., Rjumtsev E.I., Barmatov E.B., Pebalk D.A. // Proc. Eur. Polymer Federation Congress. 2005. Moscow. CD-ROM book abstract.
13. Полушкин С.Г., Филиппов С.К., Барматов Е.Б., Пебалк Д.А., Рюмцев Е.И. // Докл. РАН. 2005. Т. 405. № 5. С. 634.
14. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V. // Liq. Cryst. 2006. V. 4. P. 621.
15. Kato T., Frechet M.J. // Macromol. Symp. 1995. V. 98. P. 311.
16. Барматов Е.Б., Бобровский А.Ю., Барматова М.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1769.
17. Шаталова А.М., Шандрюк Г.А., Бондаренко Г.Н., Купцов С.А., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 245.
18. Шаталова А.М., Шандрюк Г.А., Бодягин М.Б., Купцов С.А., Kresse H., Торгова С.А., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1891.
19. Kato T., Frechet J.M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8533.
20. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution / Ed. by Jonsson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B. New York: Wiley, 1998. P. 438.
21. Рюмцев Е.И., Агафонов М.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1091.
22. Macromolecular Reaction / Ed. by Plate N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. Guildford: Wiley, 1995.

23. Zhukov S., Borisova T., Barmatov E., Barmatova M., Shibaev V., Stuhn B., Kremer F., Pissis P. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. P. 3615.
24. Petrov M., Anachkova E., Kirov N., Ratajczak H., Baran J. // *J. Mol. Liq.* 1994. P. 61.
25. Kirov N., Fontana M.P., Cavatorta F., Ratajczak H. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1981. V. 75. P. 303.
26. Nishikawa E., Samulski E.T. // *Liq. Cryst.* 2000. V. 27. № 11. P. 1463.
27. Kolbe A., Plass M., Kresse H., Kolbe A., Drabowicz J., Zurawinski R. // *J. Mol. Struct.* 1997. V. 436–437. P. 161.
28. Dong J., Ozaki Y., Nakashima K. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. P. 1111.

## Optically Isotropic Mesophase in Comb-Shaped Copolymers with Side Mesogenic Groups

E. B. Barmatov<sup>a</sup>, D. A. Pebalk<sup>b</sup>, and M. V. Barmatova<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

<sup>b</sup> LG Chem Ltd.,

Krasnopresnenskaya nab. 12, Moscow, 123610 Russia

<sup>c</sup> Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
pr. Akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Novosibirsk, Russia

e-mail: ebarmatov@moscow.oilfield.slb.com

**Abstract**—Two series of comb-shaped copolymers poly(4-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)butyl acrylate)-*co*-(4-(6-acryloyloxyhexyl-1-oxy)isophthalic acid)) and poly(4-(6-acryloyloxyhexyl-1-oxy)benzoic acid)-*co*-(acrylic acid)) have been prepared by free-radical copolymerization, and their phase diagrams have been constructed. Formation of the optically isotropic phase characterized by the absence of birefringence and high optical activity has been demonstrated for a number of copolymers. At the same time, the DSC curves of these compounds show a well-defined phase transition with the heat of melting equal to 2–5 J/g. Specific features of hydrogen bonding in the copolymers have been studied by IR spectroscopy. It has been speculated that there is correlation between microphase separation between hydrophobic and hydrophilic units in the copolymers and formation of the optically isotropic mesophase.