

УДК 541.64:539.2:547.581.2

# ИНДУКЦИЯ МЕЗОМОРФИЗМА В СМЕСЯХ ПОЛИ[4-(3-МЕТАКРИЛОИЛПРОПИЛ)ПИРИДИНА] С ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ<sup>1</sup>

© 2007 г. А. И. Смирнова\*, \*\*, G. Lattermann\*\*

\*Ивановский государственный университет  
153025 Иваново, ул. Ермака, 39

\*\*Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth  
D-95440 Bayreuth, Germany

Поступила в редакцию 09.06.2006 г.  
Принята в печать 16.11.2006 г.

Получены ЖК-комплексы немезоморфного поли[4-(3-метакрилоилпропил)пиридина] с частично фторированными производными бензойной кислоты за счет формирования между ними межмолекулярных водородных связей. Эффект индукции мезоморфного состояния наблюдали как с мезоморфными, так и с немезоморфными кислотами. Тип мезофазы, проявляемой комплексами, варьировался от слоевой до колончатой и кубической в зависимости от числа заместителей в низкомолекулярном компоненте.

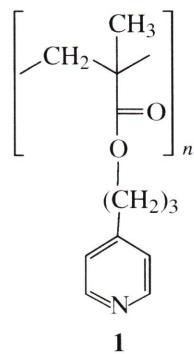
## ВВЕДЕНИЕ

Полимеры, содержащие в своей структуре пиридиновые фрагменты, привлекают к себе особый интерес, который объясняется присутствием в них нуклеофильного атома азота, имеющего возможность осуществления различны<sup>х</sup> реакций (например, протонирования, кватернизации или комплексообразования с металлами) [1]. Кроме того, к пиридиновому кольцу с помощью водородных связей можно дополнительно присоединять различные функциональные (в том числе и мезогенные) группы [2, 3].

Известно также, что полимеры с метакрилатной основой проявляют отличные оптические свойства и высокий постоянный дипольный момент, что необходимо для получения эффективных устройств нелинейной оптики [4].

**Исследуемый в настоящей работе поли[4-(3-метакрилоилпропил)пиридин]**

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке программы Немецкого исследовательского общества (проект SFB 481 A4 “Orientierbarkeit in Block-Copolymeren mit Flüssigkristallinen Bereichen”).



обладает такими привлекательными для практического использования свойствами, как, например, низкой температурой стеклования и хорошей растворимостью в органических растворителях [5]. Полимер 1 немезоморфен, тем не менее пиридиновый фрагмент, находящийся на конце боковых ответвлений, потенциально дает возможность индуцировать ЖК-состояние вследствие формирования водородных связей. В качестве благоприятного структурного фактора следует отметить активность пиридинового фрагмента, повышенную введением гибкого пропилового спайсера [5].

Получение мезоморфных материалов при помощи формирования водородных связей (Н-связей) – хорошо известный, простой и в то же время

E-mail: antonia\_smirnova@mail.ru (Смирнова Антонина Игоревна), btc702@uni-bayreuth.de (Günther Lattermann).

эффективный способ [2]. В течение последних лет этим методом было получено значительное число водородно-связанных мезогенных комплексов, образованных как низкомолекулярными [6–9], так и высокомолекулярными [10–12] компонентами. Как было указано ранее [3, 11, 12], образованные таким путем ЖК-полимеры могут представлять исключительно удобные системы для создания материалов новых типов, проявляющих функциональные свойства, заданные вторым компонентом.

Исходя из изложенного выше, в настоящей работе пиридиновый фрагмент полимера 1 использовался в качестве акцептора H-связи. В качестве донора H-связи были избраны моно-, ди- или тризамещенные производные бензойной кислоты с частично фторированными заместителями, поскольку включение фторированных цепей в концевые группы мезогенов обычно приводит к стабилизации мезофазы [2]. Последнее связано с увеличением степени микросегрегации, оказывающей определяющее влияние на формирование мезофаз [13]. Кроме того, фторирование полимеров приводит к проявлению новых свойств, важных для практического использования в связи с их низкой поверхностной энергией [14]. Обычно для повышения растворимости фторированных полимеров в органических растворителях в структуру полимера включают нефторированные части [14]. Поэтому мы проводили лишь частичное фторирование низкомолекулярных компонентов.

Таким образом, основная идея работы состояла в получении новых мезогенных водородно-связанных полимеров на основе комплексов немезогенного полимера 1 с частично фторированными производными бензойной кислоты (рис. 1) и установлении влияния вариаций структуры донора на тип и температурный интервал существования образующихся мезофаз.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

*Поли[4-(3-(метакрилоилпропил)пиридин]*

Исследуемый полимер 1 синтезировали методом псевдоживой радикальной полимериза-

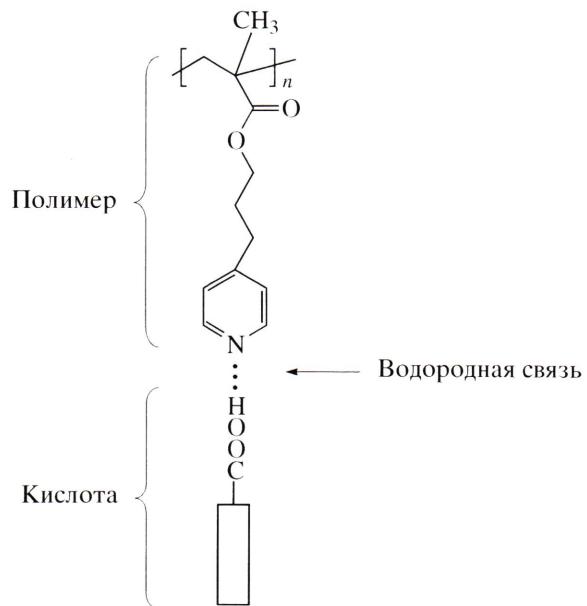
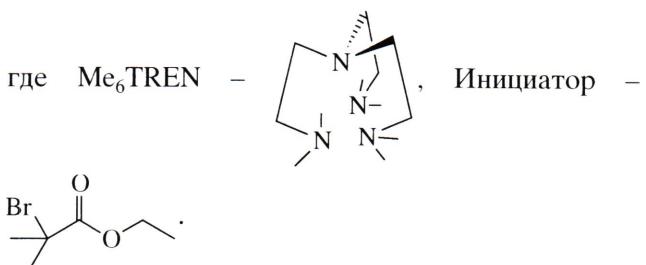
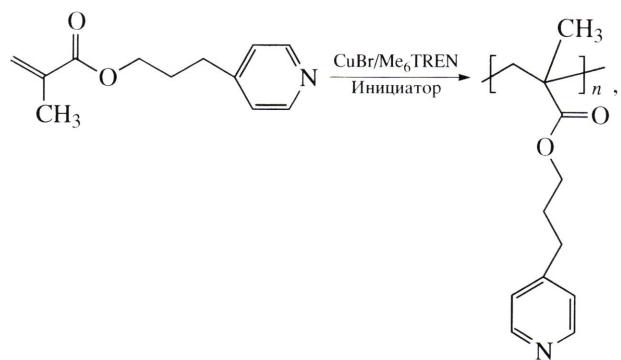


Рис. 1. Схема формирования нового ЖК-полимера при помощи межмолекулярной водородной связи.

ции (atom transfer radical polymerization – ATRP) в блоке [5]



Степень конверсии контролировали методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  ("Bruker AC 250", 250 МГц, растворитель  $\text{CDCl}_3$ , стандарт тетраметилсилиан); ее считали 100%-ной при полном исчезновении сигналов водорода этильной группы,

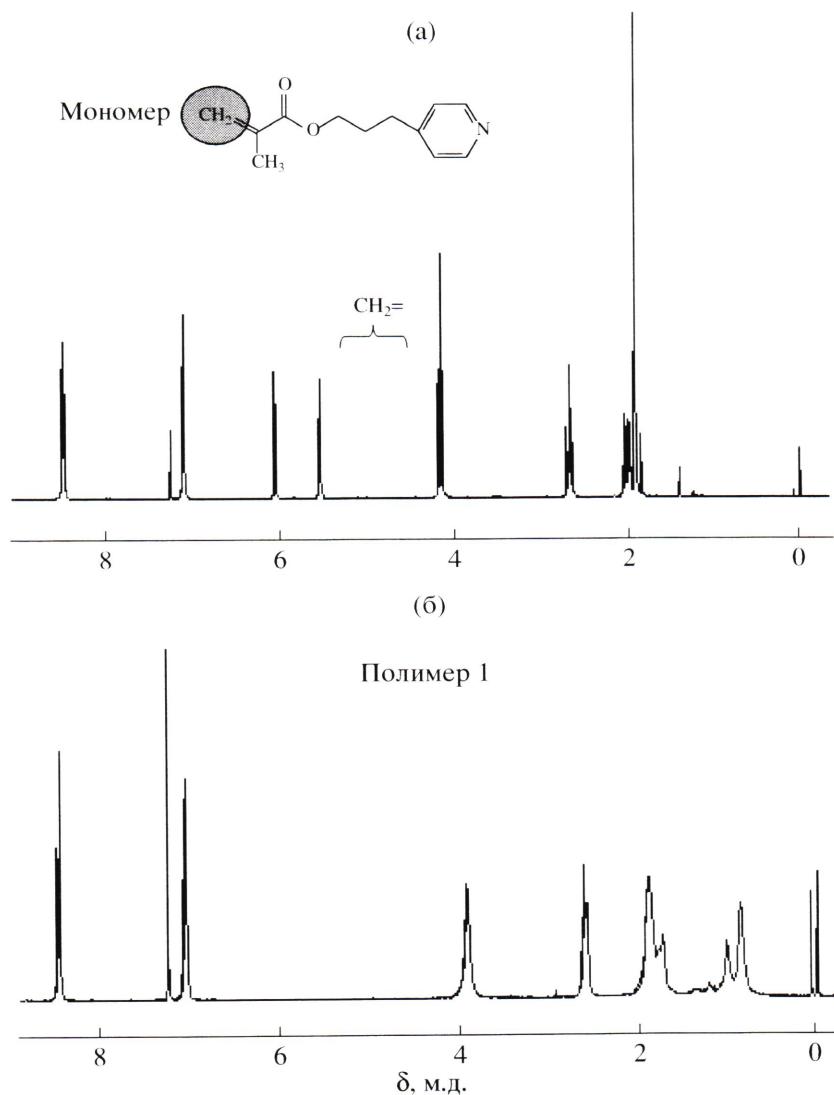


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  мономера (а) и полимера 1 (б).

характерных для мономера и отсутствующих в спектре полимера (рис. 2).

Среднюю ММ полимера 1 ( $M_{n\text{SEC}} = 2.37 \times 10^4$ ) и его полидисперсность ( $D = 1.6$ ) определяли методом ГПХ при  $70^\circ\text{C}$  (хроматограф "Waters 150CV+" с детектором "RI-WAT 150CV+"; стандарт полистирол, элюент  $\text{N},\text{N}$ -диметилацетамид с добавкой  $0.05 \text{ M LiCl}$ ). Кривая ГПХ для полимера представлена на рис. 3.

Исследование полученного полимера методом термогравиметрического анализа показало, что он стабилен до температуры  $\sim 226^\circ\text{C}$ .

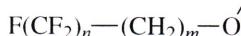
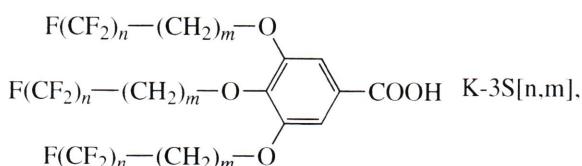
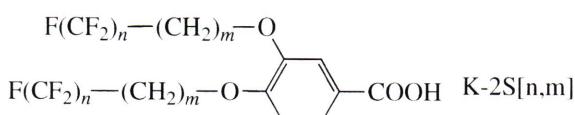
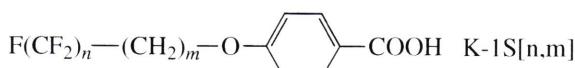
Методами поляризационной микроскопии и ДСК установили, что полимер 1 – аморфный с температурой стеклования  $\sim 30^\circ\text{C}$  (рис. 4), т.е.

практически совпадающей с комнатной температурой. Низкое значение температуры стеклования  $T_g$ , вероятно, объясняется наличием подвижной метакрилатной основы полимера и достаточной длиной спейсера боковых фрагментов [5].

Полимер 1 исследовали также методом рентгеноструктурного анализа при  $25$  и  $60^\circ\text{C}$ . На рентгенограммах наблюдались два диффузных гало (рис. 5): первое менее интенсивное, располагающееся в малоугловой области ( $d \sim 12.5 \text{ \AA}$ ), и второе более ярко выраженное – в широкоугловой области ( $d \sim 5 \text{ \AA}$ ). Положение сигналов и их интенсивность идентичны при обеих температурах. Появление малоуглового рефлекса свидетельствует о наличии слоевого порядка в полимере.

Это явление типично для полимеров, полученных полимеризацией в блоке [15].

Частично фторированные производные бензойной кислоты



избранные для приготовления комплексов с полимером 1, были синтезированы ранее [16–18]. Их выбор обусловлен тем, что такой набор позволял исследовать влияние изменения соотношения углеводородной/фторуглеродной частей заместителей, их числа и длины на структуру и мезоморфные свойства образующихся с полимером комплексов. Мезоморфные свойства этих кислот были изучены ранее [16–18]. Как видно из данных табл. 1, в монозамещенных гомологах возникает *SmC*-фаза. Среди двух дизамещенных кислот одна была немезоморфна, а другая образовывала колончатую гексагональную фазу. Все тризамещенные гомологи формировали колончатую фазу *Col<sub>h</sub>*.

Межмолекулярные комплексы полимер 1–кислота (мольное соотношение 1 : 1) готовили растворением компонентов в хлороформе. Затем растворитель выпаривали и смеси дополнительно сушили под вакуумом. Образование водородно-связанных межмолекулярных комплексов подтверждено методом ИК-спектроскопии (рис. 6): наличие широких характеристических полос поглощения, центрированных в области 2500 и 1900  $\text{cm}^{-1}$ , указывает на формирование Н-связей между пиридиновым фрагментом полимера и карбоксильной группой кислот [2, 6, 19].

Полученные комплексы исследовали методами оптической поляризационной микроскопии (Invers Microscope "Nikon Diaphot 300" с нагревательным столиком "Linkam LTS 350", видеокамерой "JVC", принтером "Sony Color video printer

"1800" и фотонасадкой "Nikon F 70"), методами ДСК ("Perkin-Elmer DSC 7", скорость нагревания 10 град/мин) и рентгеноструктурного анализа ("Huber Guinier-goniometer 600", оснащенный монохроматором "Huber quarz-monocromator 611", a

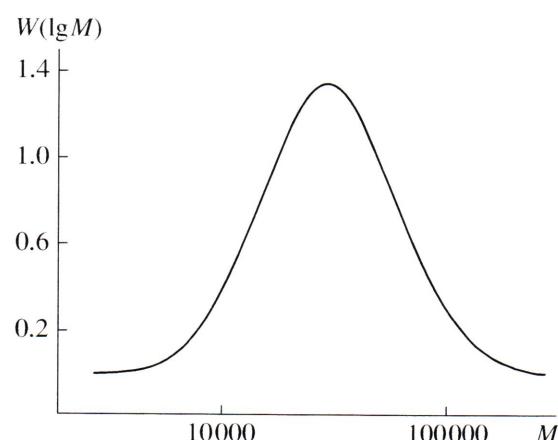


Рис. 3. Кривая ГПХ полимера 1.

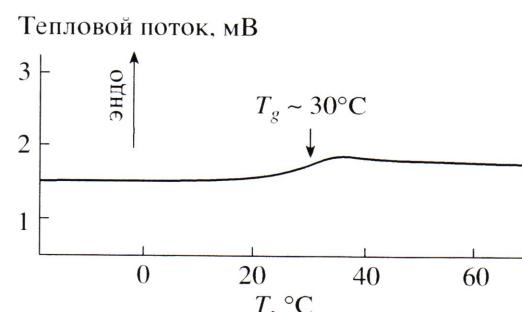


Рис. 4. Кривая ДСК полимера 1 при нагревании со скоростью 10 град/мин.

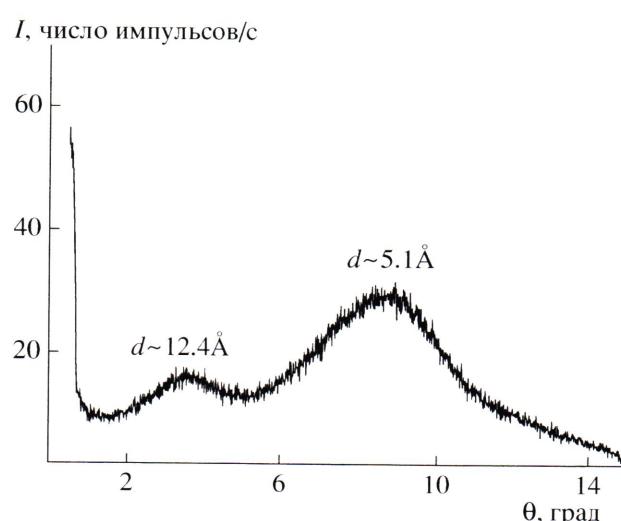


Рис. 5. Рентгенограмма неориентированного образца полимера 1 при  $60^{\circ}\text{C}$ .

**Таблица 1.** Термотропный мезоморфизм частично фторированных производных бензойной кислоты [16–18]

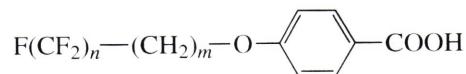
Частично фторированные кислоты	Мезоморфные свойства
K-1S[6,8]	<i>Cr</i> 146.5 <i>SmC</i> 173.0 <i>Iso</i>
K-1S[8,8]	<i>Cr</i> 158.0 <i>SmC</i> 175.0 <i>Iso</i>
K-2S[6,8]	<i>Cr</i> 88.0 <i>Iso</i>
K-2S[8,8]	<i>Cr</i> 98.0 <i>Col<sub>h</sub></i> 124.5 <i>Iso</i>
K-3S[6,8]	<i>Cr<sub>1</sub></i> 34.5 <i>Cr<sub>2</sub></i> 53.0 <i>Col<sub>h</sub></i> 76.5 <i>Iso</i>
K-3S[8,8]	<i>Cr<sub>1</sub></i> 66.5 <i>Cr<sub>2</sub></i> 84.0 <i>Col<sub>h</sub></i> 103.0 <i>Iso</i>
K-3S[6,11]	<i>Cr<sub>1</sub></i> 47.0 <i>Cr<sub>2</sub></i> 58.0 <i>Col<sub>h</sub></i> 80.0 <i>Iso</i>

Примечание. *SmC* – смектическая *C*-мезофаза, *Col<sub>h</sub>* – колончатая гексагональная мезофаза, *Cr* – кристаллическая фаза, *Iso* – изотропная фаза.

также регулятором пошагового двигателя “Huber HTC 9000 stepping motor controller” и регулятором температуры “Huber 9634 temperature controller”, стандартное разрешение 0.01°, время сбора данных 20 с за шаг; для получения рентгеновского излучения использовали трубку с медным катодом: CuK<sub>α1</sub>,  $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Мезоморфизм комплексов полимер 1–K-1S[n,m]*

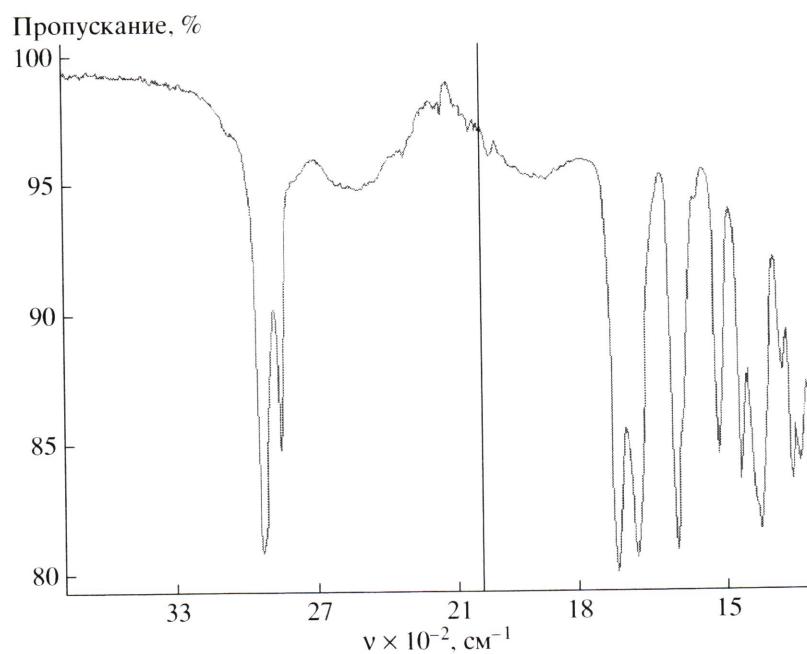


(K-1S[6,8] и K-1S[8,8]).

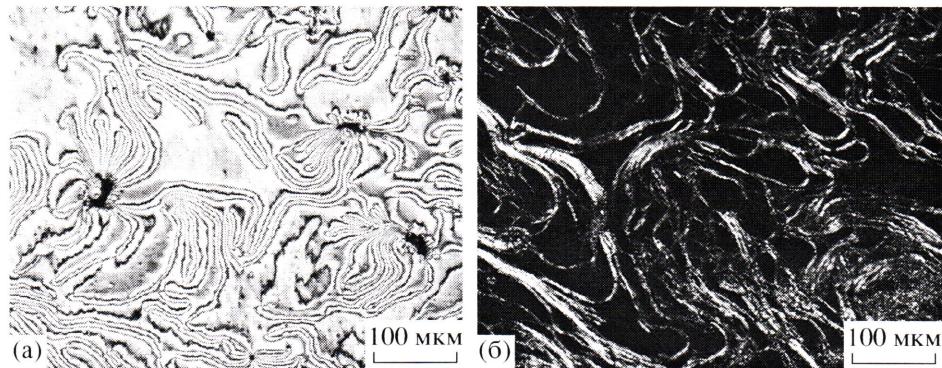
Проведенные исследования показали, что при эквимольном смешении между немезогенным полимером 1 с мезоморфными монозамещенными кислотами K-1S[6,8] или K-1S[8,8], которые в индивидуальном состоянии образовывали *SmC*-фазу (табл. 1, рис. 7а), при помощи межмолекулярных водородных связей формируются мезоморфные комплексы. В поляризованном свете в образовавшихся комплексах возникает мезофаза, текстура которой имела тенденцию к гомеотропной ориентации, а при механическом сдвиге появлялась двулучепреломляющая текстура в виде миелиновых фигур (рис. 7б), типичная для ламелярной мезофазы.

Мезофаза, образуемая комплексами полимер–кислота, четко идентифицируется на кривых ДСК и располагается между кристаллической и изотропной фазами.

Ламелярная структура индуцированной в комплексах мезофазы была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. На дифракто-



**Рис. 6.** Фрагмент ИК-спектра комплекса полимер 1–K-2S[6,8] (мольное соотношение компонентов 1 : 1) при комнатной температуре.

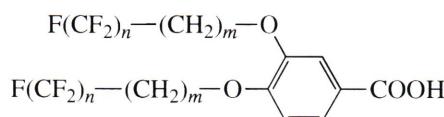


**Рис. 7.** Микрофотографии текстур, наблюдавшихся в поляризованном свете: а – шлирен-текстура *SmC*-фазы индивидуального соединения K-1S[6,8] при охлаждении; б – текстура ламеллярной фазы комплекса полимер 1–K-1S[6,8] (мольное соотношение компонентов 1 : 1) при нагревании.  $T = 154$  (а) и  $156^{\circ}\text{C}$  (б).

граммах (пример одной из них показан на рис. 8) в малоугловой области видны два рефлекса. Расчетные брэгговские расстояния относятся как 1 : 1/2, что типично для слоевой упаковки ламеллярной фазы. Возникающее в индуцированной мезофазе слоевое упорядочение, тем не менее, отличается от слоевой упаковки *SmC*-фазы кислот в индивидуальном состоянии. Рентгенографические данные для индивидуальных кислот и двух комплексов полимер 1–K-1S[n,m] представлены в табл. 2.

Таким образом, мезоморфные кислоты K-1S[n,m], образующие *SmC*-фазу в индивидуальном состоянии, вызывали индукцию мезоморфизма у комплексов немезогенный полимер 1–K-1S[6,8] и 1–K-1S[8,8].

#### Мезоморфизм комплексов полимер 1–K-2S[n,m]



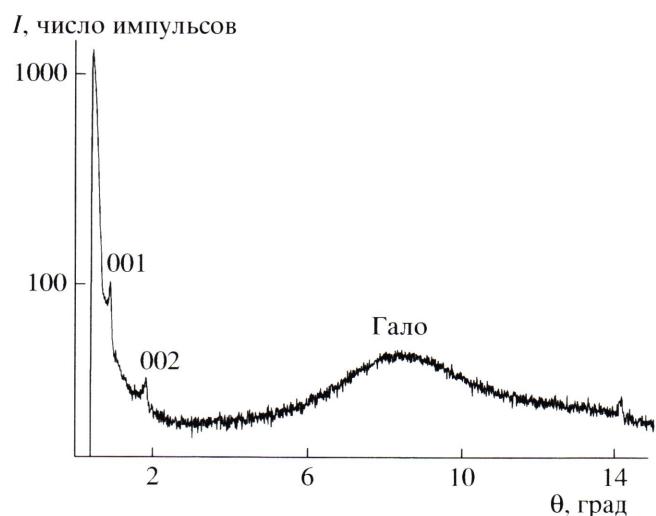
(K-2S[6,8] и K-2S[8,8]).

Из двух выбранных дизамещенных частично фторированных кислот одно соединение K-2S[6,8] с более короткими заместителями было немезоморфно, а второе K-2S[8,8] могло существовать в виде колончатой гексагональной мезофазы (табл. 1).

Случай формирования межмолекулярного комплекса в смеси полимера 1 с первой из этих кислот представляется особенно интересным, поскольку оба компонента (и полимер, и кислота) в индивидуальном состоянии были немезоморфны,

а сформировавшийся комплекс образовывал ЖК-фазу, текстура которой показана на рис. 9. Эта мезофаза находится между застеклованным состоянием и изотропной фазой в температурном диапазоне между  $\sim 70$  и  $135^{\circ}\text{C}$ , что подтверждается данными ДСК (рис. 10).

Рентгеноструктурный анализ наблюданной мезофазы, проведенный при  $110^{\circ}\text{C}$  после охлаждения образца из изотропной фазы, показал, что это *Col<sub>h</sub>*-мезофаза (табл. 3). На рентгенограмме в малоугловой области наблюдается три четких сигнала (рис. 11), соответствующих межплоскостным расстояниям 100, 110 и 200. Брэгговские расстояния, рассчитанные для этих рефлексов,



**Рис. 8.** Рентгенограмма неориентированного образца: межмолекулярный комплекс, образованный в смеси полимер 1–K-1S[6,8] (1 : 1) при охлаждении до  $150^{\circ}\text{C}$ , *Lam*-фаза.

**Таблица 2.** Данные рентгеноструктурного анализа мезофаз, формируемых индивидуальными кислотами K-1S[n,m] и межмолекулярными комплексами полимер 1-K-1S[n,m] (мольное соотношение компонентов 1 : 1)

Кислота	Данные для индивидуальных кислот K-1S[n,m] [16]	Данные для комплексов полимер 1-K-1S[n,m] (1 : 1)
K-1S[6,8]	<i>SmC</i> , при $T = 167^\circ\text{C}$ $c = 39.8 \text{ \AA}$ гало: $d = 5.4 \text{ \AA}$ $\theta = 1.11^\circ/2.22^\circ$	<i>Lam</i> , при $T = 150^\circ\text{C}$ (при охлаждении) $c = 48.92 \text{ \AA}$ гало: $d = 5.3 \text{ \AA}$ $\theta = 0.90^\circ/1.81^\circ$ (эксперимент) $\theta = 0.90^\circ/1.81^\circ$ (расчет)
K-1S[8,8]	<i>SmC</i> , при $T = 171^\circ\text{C}$ $c = 41.7 \text{ \AA}$ гало: $d = 5.4 \text{ \AA}$ $\theta = 1.06^\circ/2.12^\circ$	<i>Lam</i> , при $T = 168^\circ\text{C}$ (при охлаждении) $c = 50.75 \text{ \AA}$ гало: $d = 5.5 \text{ \AA}$ $\theta = 0.87^\circ/1.74^\circ$ (эксперимент) $\theta = 0.87^\circ/1.74^\circ$ (расчет)

Примечание. *Lam* – ламеллярная мезофаза,  $\theta$  – угол отражения с индексированием  $hkl = 001/002$ ,  $c$  – параметр слоевой упаковки,  $d$  – межплоскостное расстояние.

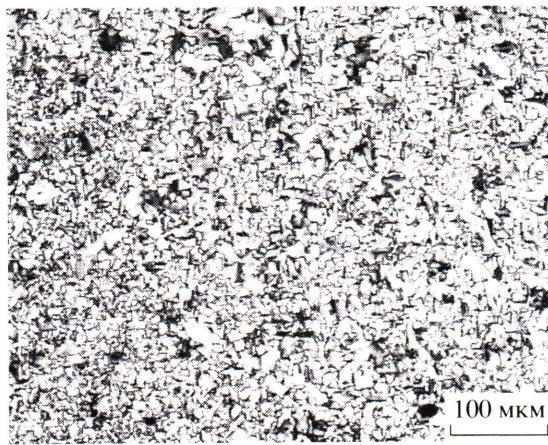
относятся как  $1 : 1/\sqrt{3} : 1/2$ , что типично для колончатой гексагональной мезофазы. В широком угловой области имеется диффузное гало ( $\theta \sim 8.4^\circ$ ,  $d \sim 5.3 \text{ \AA}$ ).

Таким образом, в данном случае было индуцировано ЖК-состояние, используя немезоморфные исходные компоненты. Полученный комплекс оказался мезоморфным в достаточно широком температурном диапазоне.

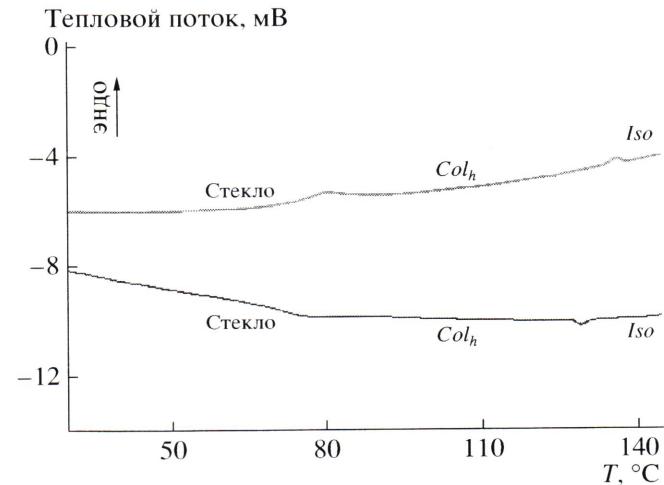
Другая дизамещенная кислота K-2S[8,8] отличается от рассмотренной выше K-2S[6,8] наличием только двух дополнительных групп  $\text{CF}_2$ . Одна-

ко она уже мезоморфна в индивидуальном состоянии (табл. 1). Случай смеси с K-2S[8,8] аналогичен: образующийся межмолекулярный комплекс также формировал колончатую гексагональную мезофазу, структура которой была подтверждена. Данные рентгеноструктурного анализа представлены в табл. 3.

Следует отметить интересное явление, наблюдаемое в смесях полимера 1 с дизамещенными кислотами K-2S[n,m]: при определенных температурах (соответствующих переходу застеклованное состояние  $\rightleftharpoons$  колончатая фаза) исчезает ДЛП, которое при дальнейшем нагревании или



**Рис. 9.** Текстура колончатой мезофазы, проявляемой комплексом полимер 1-K-2S[6,8] (соотношение компонентов 1 : 1) при охлаждении,  $115^\circ\text{C}$ , николи скрещены.



**Рис. 10.** Кривые ДСК эквимольной смеси полимер 1-K-2S[6,8], второй цикл нагревание (верхняя кривая)–охлаждение (нижняя кривая), скорость 10 град/мин.

**Таблица 3.** Данные рентгеноструктурного анализа мезофаз, формируемых индивидуальными кислотами K-2S[n,m] и межмолекулярными комплексами полимер 1-K-2S[n,m] (мольное соотношение компонентов 1 : 1)

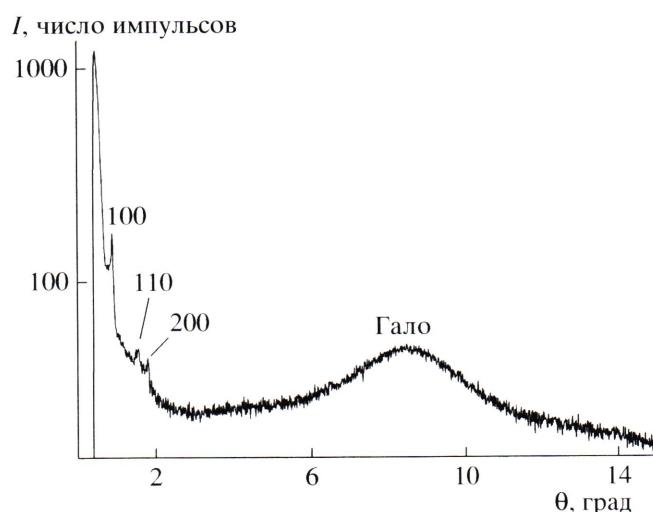
Кислота	Данные для индивидуальных кислот K-2S[n,m] [16]	Данные для комплексов полимер 1-K-2S[n,m] (1 : 1)
K-2S[6,8]	<i>Cr</i> Нет данных	<i>Col<sub>h</sub></i> , при $T = 110^\circ\text{C}$ (при охлаждении) $a = 57.07 \text{ \AA}$ гало: $d = 5.3 \text{ \AA}$ $\theta = 0.89^\circ/1.55^\circ/1.79^\circ$ (эксперимент) $\theta = 0.89^\circ/1.55^\circ/1.79^\circ$ (расчет)
K-2S[8,8]	<i>Col<sub>h</sub></i> , при $T = 116^\circ\text{C}$ $a = 42.6 \text{ \AA}$ гало: $d = 5.5 \text{ \AA}$ $\theta = 1.20^\circ/2.07^\circ/2.39^\circ$	<i>Col<sub>h</sub></i> , при $T = 117^\circ\text{C}$ (при охлаждении) $a = 73.78 \text{ \AA}$ гало: $d = 5.5 \text{ \AA}$ $\theta = 0.69^\circ/1.20^\circ/1.38^\circ$ (эксперимент) $\theta = 0.69^\circ/1.20^\circ/1.38^\circ$ (расчет) <i>Col<sub>h</sub></i> , при $T = 95^\circ\text{C}$ (при охлаждении) $a = 78.28 \text{ \AA}$ гало: $d = 5.4 \text{ \AA}$ $\theta = 0.65^\circ/1.13^\circ/1.27^\circ$ (эксперимент) $\theta = 0.65^\circ/1.12^\circ/1.29^\circ$ (расчет)

Примечание.  $\theta$  – угол отражения с индексированием  $hkl = 100/110/200$ ,  $a$  – параметр гексагональной решетки.

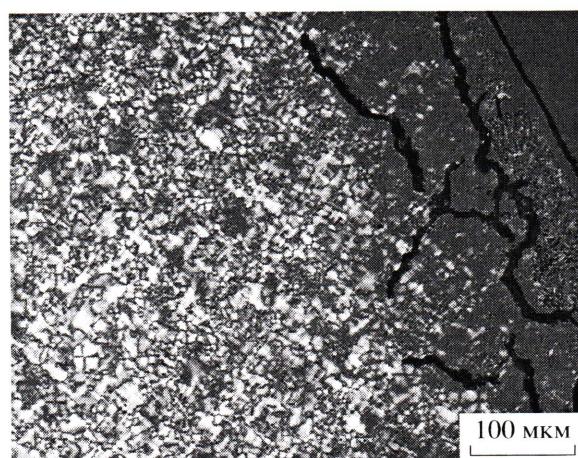
охлаждении вновь возвращается. При детальном рассмотрении оказывается, что образец при этом сохраняет некоторую “зернистость”. Такой эффект воспроизводится при многократных повтор-

ных циклах нагревание–охлаждение. Начало данного процесса представлено на рис. 12.

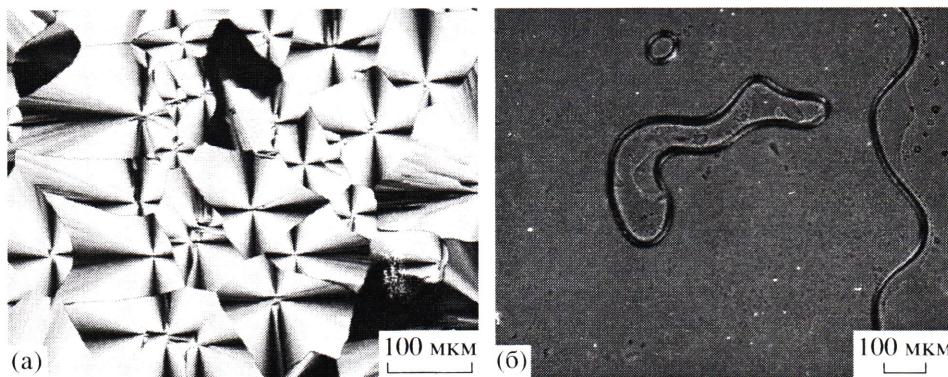
Для межмолекулярного комплекса полимер 1-K-2S[6,8] это явление наблюдается в диапазоне



**Рис. 11.** Рентгенограмма неориентированного образца: межмолекулярный комплекс, образованный в смеси полимер 1-K-2S[6,8] (1 : 1) при охлаждении.  $T = 110^\circ\text{C}$ ,  $Col_h$ -фаза.



**Рис. 12.** Микрофотография межмолекулярного комплекса полимер 1-K-2S[6,8] (1 : 1) при нагревании,  $74^\circ\text{C}$ , николи скрещены. Слева – двулучепреломляющее стекло, справа – “потемнение” образца в процессе перехода в колончатую фазу.



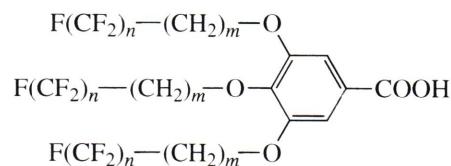
**Рис. 13.** Микрофотографии текстур, наблюдаемые в скрещенных николях: а – веерная текстура колончатой гексагональной мезофазы индивидуального соединения К-3S[6,11] при охлаждении; б – вязкая изотропная мезофаза, проявляемая межмолекулярным комплексом полимер 1-К-3S[6,11] (соотношение компонентов 1 : 1) при нагревании.  $T = 81$  (а) и  $93^\circ\text{C}$  (б).

74–78°C (при нагревании) и 77–72°C (при охлаждении). На кривых ДСК в указанных температурных интервалах существует лишь перегиб, но не обнаруживается дополнительных пиков, которые бы свидетельствовали об образовании новой фазы (рис. 10). Рентгенографические исследования, выполненные в диапазоне существования данного явления (при 75°C, после нормализации образца при этой температуре в течение 5 ч), показали наличие двух рефлексов в малоугловой области и диффузного гало в широкоугловой области. Вид рентгенограммы свидетельствует о том, что образец находился либо в твердом застеклованном, либо в мезоморфном состоянии, так что процесс кристаллизации исключен. Однако малоугловые сигналы не позволяют дать какое-либо четкое заключение о структуре, сущ-

ствующей при данной температуре. Описанное явление требует проведения дополнительных исследований другими методами.

В смеси полимер 1-К-2S[8,8] явление, описанное выше, также наблюдалось, но в более широких температурных интервалах: например, при охлаждении от 77 до 63°C. Однако в противоположность предыдущему комплексу в нашем случае на кривых ДСК данная фаза находится между релаксационным пиком четко определяемого перехода в стеклообразное состояние и еще одним широким пиком. Несмотря на это, рентгеноструктурные исследования не дали ответа на вопрос о структуре наблюдаемой фазы.

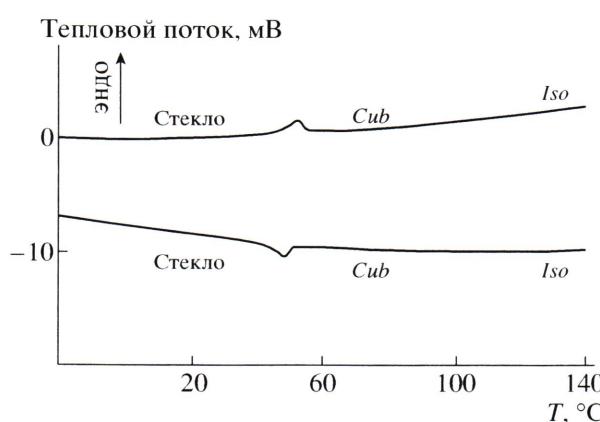
#### Мезоморфизм комплексов полимер 1-К-3S[n,m]



(K-3S[6,8], K-3S[8,8] и K-3S[6,11]).

Три выбранные кислоты K-3S[n,m], несущие по три заместителя, в индивидуальном состоянии образуют колончатую гексагональную мезофазу (табл. 1) с типичной веерной текстурой (рис. 13а).

Все три комплекса, сформированные полимером 1 с перечисленными кислотами, проявляли высоковязкую оптически изотропную мезофазу без какой-либо текстуры (рис. 13б). Эта мезофаза, по данным ДСК и поляризационной микроско-



**Рис. 14.** Кривые ДСК эквимольной смеси полимер 1-К-3S[8,8], второй цикл нагревание (верхняя кривая) – охлаждение (нижняя кривая), скорость 10 град/мин.

**Таблица 4.** Мезоморфные свойства комплексов, сформированных в смесях полимер 1–K-3S[n,m] (мольное соотношение компонентов 1 : 1)

Полимер	Переход, °C	
	$T_g \rightarrow Cub$	$Cub \rightarrow Iso$
K-3S[6,8]	3.0 (1.3)	~100 (~85)
K-3S[8,8]	37.0 (37.9)	~113 (~104)
K-3S[6,11]	29.7 (24.1)	~104 (~96)

Примечание.  $T_g$  – температура стеклования, *Cub* – кубическая мезофаза. В скобках указана температура фазовых переходов при охлаждении. Температуру стеклования определяли методом ДСК, температуру перехода в изотропное состояние – методом поляризационной микроскопии.

пии, возникает сразу после застеклованного состояния и при дальнейшем нагревании постепенно переходит в изотропную фазу. Однако ни на одной из кривых ДСК переход мезофаза  $\rightleftharpoons$  изотроп не был обнаружен (рис. 14), он определялся только методом поляризационной микроскопии по снижению вязкости образца. При охлаждении эта вязкая мезофаза стекает, и ни в одном слу-

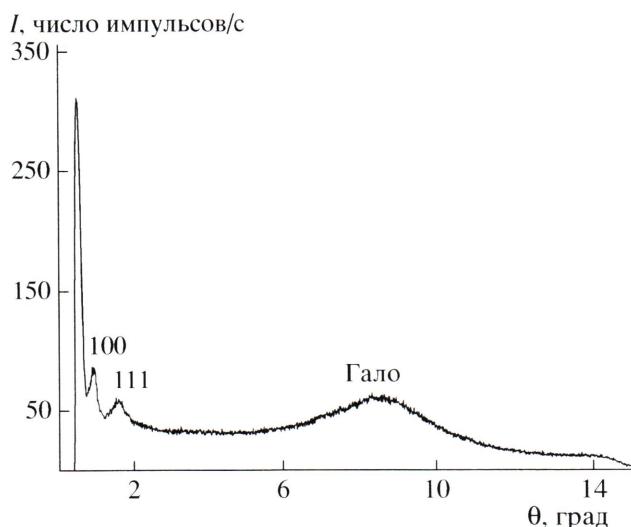
чае не было обнаружено кристаллизации. Даные фазовых переходов для указанных смесей приведены в табл. 4. Следует отметить, что в смеси с K-3S[6,8] вязкая изотропная мезофаза существует уже при комнатной температуре (поскольку переход стекло–мезофаза имеет место при 3°C), а в смесях с двумя другими кислотами такой переход наблюдается при более высоких температурах (табл. 4).

Рентгеноструктурные исследования для всех трех смесей были выполнены при температурах, попадающих в интервал существования вязкой изотропной фазы. Вид рентгенограмм (пример одной из них представлен на рис. 15) свидетельствует в пользу мезоморфного состояния. На рентгенограммах наблюдается по два рефлекса в малоугловой области. Эти сигналы могут быть отнесены к межплоскостным расстояниям 100 и 111 соответственно (если принять, что проявляются лишь нечетные рефлексы) и указывают на вероятность формирования мезофазы с кубической симметрией (табл. 5). С повышением

**Таблица 5.** Данные рентгеноструктурного анализа мезофаз, формируемых индивидуальными кислотами K-3S [n,m] и межмолекулярными комплексами полимер 1–K-3S[n,m] (мольное соотношение компонентов 1 : 1)

Кислота	Данные для индивидуальных кислот K-3S[n,m] [17, 18]	Данные для комплексов полимер 1–K-3S[n,m] (1 : 1)
K-3S[6,8]	$Col_h$ , при $T = 65^\circ\text{C}$ $a = 36.4 \text{ \AA}$ гало: $d = 5.2 \text{ \AA}$ $\theta = 1.39^\circ/2.43^\circ/2.80^\circ$	$Cub$ , при $T = 30^\circ\text{C}$ (при охлаждении) $a = 51.33 \text{ \AA}$ гало: $d = 5.1 \text{ \AA}$ $\theta = 0.86^\circ/1.49^\circ$ (эксперимент) $\theta = 0.86^\circ/1.49^\circ$ (расчет)
K-3S[8,8]	$Col_h$ , при $T = 50^\circ\text{C}$ $a = 39.5 \text{ \AA}$ гало: $d = 5.4 \text{ \AA}$ $\theta = 1.29^\circ/2.24^\circ/2.59^\circ$	$Cub$ (застеклованная), при $T = 30^\circ\text{C}$ $a = 54.76 \text{ \AA}$ гало: $d = 4.9 \text{ \AA}$ $\theta = 0.81^\circ/1.39^\circ$ (эксперимент) $\theta = 0.81^\circ/1.40^\circ$ (расчет)
K-3S[6,11]	$Col_h$ , при $T = 70^\circ\text{C}$ $a = 40.0 \text{ \AA}$ гало: $d = 5.7 \text{ \AA}$ $\theta = 1.26^\circ/2.21^\circ/2.55^\circ$	$Cub$ , при $T = 110^\circ\text{C}$ (при охлаждении) $a = 50.36 \text{ \AA}$ гало: $d = 5.4 \text{ \AA}$ $\theta = 0.87^\circ/1.53^\circ$ (эксперимент) $\theta = 0.88^\circ/1.52^\circ$ (расчет) $Cub$ , при $T = 95^\circ\text{C}$ $a = 51.33 \text{ \AA}$ гало: $d = 5.2 \text{ \AA}$ $\theta = 0.86^\circ/1.49^\circ$ (эксперимент) $\theta = 0.86^\circ/1.49^\circ$ (расчет)

Примечание.  $\theta$  – угол отражения с индексированием  $hkl = 100/110/200$  ( $Col_h$ -фаза) и  $100/111$  ( $Cub$ -фаза).



**Рис. 15.** Рентгенограмма неориентированного образца: межмолекулярный комплекс, образованный в смеси полимер 1–K-3S[6,11] (1 : 1) при 95°C. *Cub*-фаза.

температуры интенсивность сигналов уменьшается, и они уширяются. В широкоугловой области имеется диффузное гало с  $d \sim 5.2\text{--}5.3 \text{ \AA}$ , соответствующее расстоянию между фторированными цепями, находящимися в разупорядоченном состоянии.

Обобщая приведенные выше данные, можно констатировать, что надмолекулярные комплексы, формирующиеся при помощи H-связей между немезоморфным полимером 1 и частично фторированными кислотами, выбранными для выполненных экспериментов, обладают мезоморфными свойствами. Тип формируемой комплексами

**Таблица 6.** Мезоморфные свойства частично фторированных кислот и их смесей с полимером 1

Кислота	Проявляемая мезофаза	
	кислота в индивидуальном состоянии	комплекс полимер–кислота (1 : 1)
K-1S[6,8]	<i>SmC</i>	<i>Lam</i>
K-1S[8,8]	<i>SmC</i>	<i>Lam</i>
K-2S[6,8]	–	<i>Col<sub>h</sub><sup>*</sup></i>
K-2S[8,8]	<i>Col<sub>h</sub></i>	<i>Col<sub>h</sub></i>
K-3S[6,8]	<i>Col<sub>h</sub></i>	<i>Cub<sup>*</sup></i>
K-3S[8,8]	<i>Col<sub>h</sub></i>	<i>Cub<sup>*</sup></i>
K-3S[6,11]	<i>Col<sub>h</sub></i>	<i>Cub<sup>*</sup></i>

\* Индуцированные мезофазы.

мезофазы зависит от числа заместителей в низкомолекулярных кислотах (табл. 6). При наличии в молекуле кислоты одного заместителя в комплексах полимер–кислота возникает мезофаза со слоевой структурой, два заместителя приводят к формированию колончатой гексагональной фазы. Это означает, что в таких случаях тип упаковки мезофазы образующегося комплекса повторяет мезоморфную упаковку, характерную для кислот в индивидуальном состоянии. Тризамещенные кислоты вызывают индукцию нового типа мезофазы – вязкой кубической.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Достигнута индукция мезоморфизма у немезоморфного 4-(3-метакрилоилпропил)пиридинового полимера 1 при помощи формирования межмолекулярных водородных связей с частично фторированными производными алcoxисилензойной кислоты.

Эффект индукции реализуется как с мезоморфными, так и с немезоморфными производными бензойной кислоты, взятыми для исследования.

В исследованных комплексах варьируется надмолекулярная упаковка от слоевой (с соединениями K-1S[6,8] и K-1S[8,8]) до колончатой (с K-2S[6,8] и K-2S[8,8]) и кубической (с K-3S[6,8], K-3S[8,8] и K-3S[6,11]) в зависимости от строения низкомолекулярного компонента.

Наблюдается четкая зависимость типа формируемой комплексом мезофазы от числа заместителей в молекуле производного бензойной кислоты (при равной их протяженности). Это дает возможность целенаправленной модификации исходного полимера с получением заданного типа ЖК-фазы.

Авторы выражают благодарность Н.В. Усольцевой (Ивановский государственный университет) за полезную дискуссию.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kahn I.M. // Vinylpyridine Polymers/Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley, 1989. V. 17. P. 567.
2. Kato T. // Struct. Bond. 2000. V. 96. P. 95.
3. Cui L., Zhao Y. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 2076.

4. Patel P.R., Dave J.S. // *Liq. Cryst.* 2003. V. 30. № 6. P. 691.
5. Cui L., Lattermann G. // *Macromol. Chem. Phys.* 2002. V. 203. P. 2432.
6. Lee J.-W., Jin J.-I., Achard M.F., Hardouin F. // *Liq. Cryst.* 2001. V. 28. № 5. P. 663.
7. Song X., Li J., Zhang S. // *Liq. Cryst.* 2003. V. 30. № 3. P. 331.
8. Parra M., Hidalgo P., Barbera J., Alderete J. // *Liq. Cryst.* 2005. V. 32. № 5. P. 573.
9. Xu J., Toh C.L., Liu X., Wang S., He C., Lu X. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 1684.
10. Felekitis T., Tsiorvas D., Tziveleka L., Paleos C.M. // *Liq. Cryst.* 2005. V. 32. № 1. P. 39.
11. Барматов Е.Б., Бобровский А.Ю., Барматова М.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1769.
12. Шаталова А.М., Шандрюк Г.А., Бодягин М.Б., Купцов С.А., Kresse H., Торгова С.И., Тальрозе Р.В. Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1891.
13. Tschierske C. // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. P. 2647.
14. Imae T. // *Current Opinion in Colloid and Interface Science.* 2003. V. 8. P. 307.
15. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
16. Schaz A., Valaityte E., Lattermann G. // *Liq. Cryst.* 2004. V. 31. № 10. P. 1311.
17. Schaz A., Lattermann G. // *Liq. Cryst.* 2005. V. 32. P. 407.
18. Schaz A., Valaityte E., Lattermann G. // *Liq. Cryst.* 2005. V. 32. P. 513.
19. Kang Y.-S., Kim H., Zin W.-C. // *Liq. Cryst.* 2001. V. 28. № 5. P. 709.

## Induction of Mesomorphism in Mixtures of Poly[4-(3-methacryloylpropyl)pyridine] with Partially Fluorinated Derivatives of Benzoic Acid

A. I. Smirnova<sup>a, b</sup> and G. Lattermann<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ivanovo State University,

ul. Ermaka 39, Ivanovo, 153025 Russia

<sup>b</sup> Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth,  
D-95440 Bayreuth, Germany

e-mail: antonia\_smirnova@mail.ru; btc702@uni-bayreuth.de

**Abstract**—LC complexes of nonmesomorphic poly[4-(3-methacryloylpropyl)pyridine] with partially fluorinated derivatives of benzoic acid have been prepared via intermolecular hydrogen bonding between complex components. The induction of mesomorphic state has been observed for both mesomorphic and nonmesomorphic acids. It has been shown that the type of a mesophase manifested by the complexes varies from layered to columnar and cubic depending on the number of substituents in a low-molecular-mass component.