

УДК 541.64:539.2:536.7

МЕЗОМОРФИЗМ ТЕРМОТРОПНЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНИМИНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ НА ИХ ОСНОВЕ¹

© 2008 г. С. В. Блохина*, Н. В. Усольцева**, М. В. Ольхович*, А. В. Шарапова*

*Институт химии растворов Российской академии наук
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

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

Поступила в редакцию 10.01.2007 г.

Принята в печать 25.07.2007 г.

Методом поляризационной термомикроскопии и ДСК изучен термотропный мезоморфизм полипропилениминовых дендримеров первой, второй и третьей генераций. Построены фазовые диаграммы бинарных систем дендримеров с каламитным жидким кристаллом *n*-амилокси-*n'*-цианобифенилом и дискотическим жидким кристаллом гекса(пентилокси)трифениленом. Измерения проведены во всем концентрационном интервале при температурах, соответствующих устойчивым состояниям нематической, колончатой и изотропной фаз. Обсуждено влияние химической природы и формы молекул мезогенов линейного и циклического строения на проявление мезоморфизма у ЖК-дендримеров.

В последние годы объектом интенсивного теоретического и экспериментального исследования является новый класс высокомолекулярных соединений, называемый дендримерами [1]. Эти трехмерные высокосимметричные макромолекулы обладают уникальными физическими и физико-химическими свойствами: низкой внутренней вязкостью, высокой растворимостью, хорошей смешиваемостью, большой реакционной способностью. Новый стимул к изучению дендримеров появился после установления у них возможности формирования ЖК-фаз [2]. Накопленный к настоящему времени материал по изучению свойств дендримеров свидетельствует о том, что пути применения этих соединений следует искать в тех областях науки и техники, где нужны молекулы – частицы размером несколько нанометров, способные упорядочиваться и менять свои свойства под действием внешних полей, например в нанотехнологии и медицине [3]. Создание ЖК-материалов с требуемыми характеристиками может осуществляться двумя путями: синтезом новых веществ, а также изменением свойств известных

мезогенов введением легирующих добавок как жидкокристаллической, так и немезогенной природы. В отличие от молекулярного дизайна дендримеров, которым занимаются ученые во многих странах мира [4], свойства композиционных материалов, склонных к микросегрегации и самоорганизации с образованием сложных супрамолекулярных структур, исследованы недостаточно. В настоящее время в литературе представлена информация о фазовом состоянии и физико-химических свойствах конденсированных дендримеров [5] и их лиотропном мезоморфизме в органических растворителях [6]. Фазовые равновесия в системах на основе ЖК-дендримеров с низкомолекулярными мезогенами практически еще не изучены. Между тем, именно смеси жидких кристаллов нашли широкое применение в различных областях науки и техники [7]. Исследования систем на основе дендримеров с низкомолекулярными жидкими кристаллами, сочетающих надмолекулярную организацию мезофазы с многофункциональными свойствами составляющих их компонентов, представляют существенный интерес также в связи с возможностью использования смесей нематиков с дендримерами в электрооптических устройствах [8].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант РНП.2.2.1.1.7280).

E-mail: nyb@isc-ras.ru (Блохина Светлана Витальевна).

Температура фазовых переходов соединений I–VI

Соединение	Температура фазовых переходов, °C
I	<i>Cr</i> 62 <i>Col</i> 102 <i>Col</i> 2 112 <i>Is</i>
II	<i>Cr</i> 58 <i>Col</i> 114 <i>Is</i>
III	<i>Cr</i> 56 <i>Col</i> 113 <i>Is</i>
IV	<i>Cr</i> 111.2 <i>Is</i>
V	<i>Cr</i> 53 <i>N</i> 68 <i>Is</i>
VI	<i>Cr</i> 68 <i>Col</i> 123 <i>Is</i>

Цель настоящей работы – изучение мезоморфизма термотропных полипропилимининовых дендримеров и фазовый анализ бинарных систем на их основе с каламитным и дискотическим мезогенами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фазовое поведение полипропилимининовых дендримеров исследовали методом ДСК на приборе “Diamond DSC” фирмы “Perkin-Elmer” в интервале $-6\dots+160^{\circ}\text{C}$. Скорость нагревания и охлаждения составляла 10 К/мин, масса образцов 5–10 мг.

Оптические исследования текстур и определение температур фазовых переходов проводили с помощью микроскопа “Leitz LaborLux 12 Pol” со скрещенными поляризаторами и нагревательным столиком “Mettler FP-82” с программным блоком.

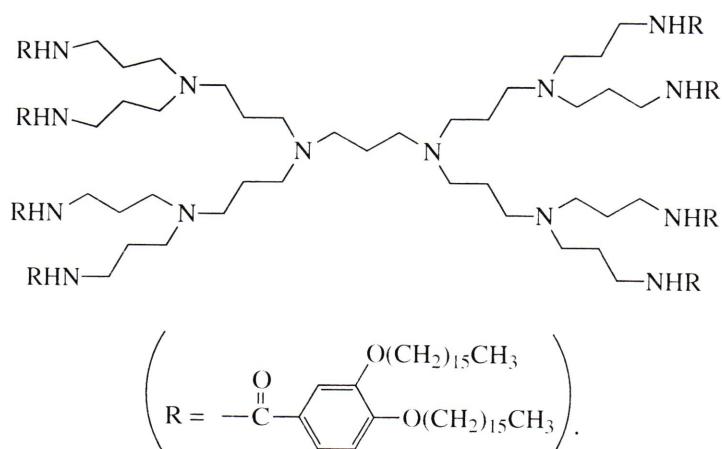
Температуру фазовых переходов измеряли в циклах нагревания и охлаждения при скорости изменения температуры 2 К/мин. Точность измере-

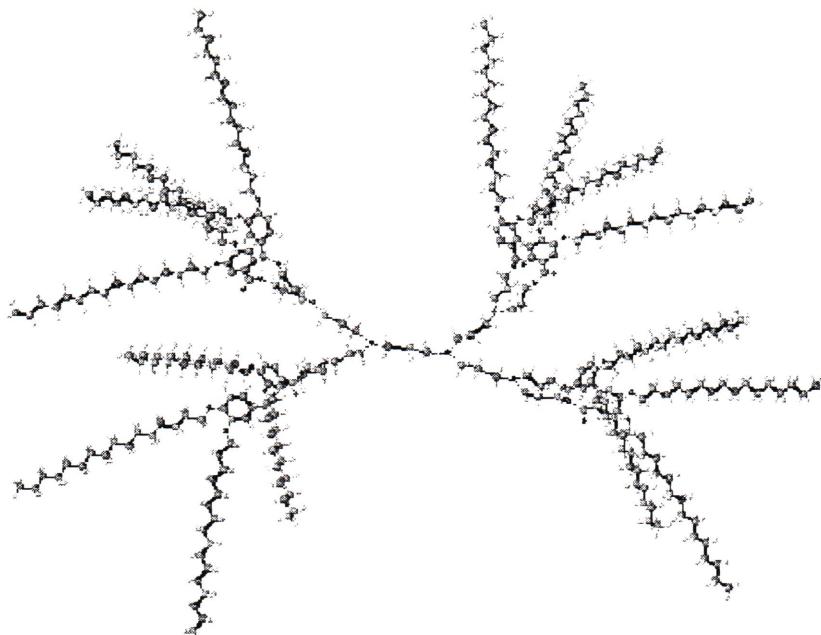
ния температуры 0.2°C . Образцы для исследования получали нанесением смесей на поверхность горизонтально расположенных предметных стекол. Стекла с нанесенным слоем изучаемых веществ перед началом измерения прогревали до 130°C , а затем охлаждали до комнатной температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

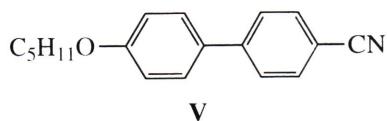
Объектами исследования служили полипропилимининовые дендримеры 1K2C16 (I), 2K2C16 (II), 3K2C16 (III), 1K2C6 (IV). ЖК-дендримеры синтезированы дивергентным методом в Университете г. Байройт (Германия). Определение чистоты и идентификацию соединений проводили методами элементного анализа, термогравиметрии, спектроскопии ИК, ЯМР ^1H , масс- и электронной спектроскопии.

Структурная формула и пространственная модель молекулы полипропилимининового дендримера второй генерации (соединение II) приведены ниже.

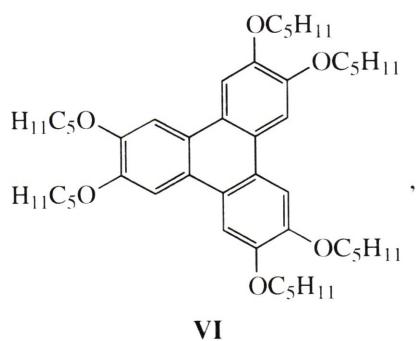




В качестве низкомолекулярных жидкокристаллов использовали выпускаемый фирмой РИАП (Украина) 4-амилокси-4'-цианобифенил



и гекса(пентилокси)трифенилен



мезоморфные свойства которых были исследованы ранее [9].

Температура фазовых переходов соединений I–VI представлена в таблице.

Мезоморфизм полипропилиминовых дендримеров, которые в зависимости от номера генерации и числа разветвлений в латеральных заме-

стителях способны формировать различные термотропные фазы, был тщательно изучен ранее [10]. В настоящей работе исследуются ЖК-свойства новых представителей данного класса дендримеров. Следует отметить, что обычно мезоморфные свойства наблюдаются у дендримеров с мезогенным ядром или мезогенными концевыми группами [2]. Особенностью изучаемых дендримеров является отсутствие мезогенных фрагментов в структуре их молекул. Тем не менее исследованные нами соединения I–III проявляют термотропный мезоморфизм. Как следует из данных таблицы, полипропилиминовый дендример первой генерации (I) с двумя парафиновыми фрагментами в латеральных заместителях является полимезоморфным и образует при нагревании две фазы, которые были идентифицированы нами как колончатые по характерным текстурам (рис. 1). Дендримеры второй (II) и третьей (III) генерации энантиотропны в достаточно широком интервале температур, также формируя колончатые мезофазы. Поскольку дендримеры второй и третьей генерации аналогичного строения, но содержащие 10 углеродных атомов в боковых цепях, образуют колончатую гексагональную фазу [10], можно предположить, что исследуемые

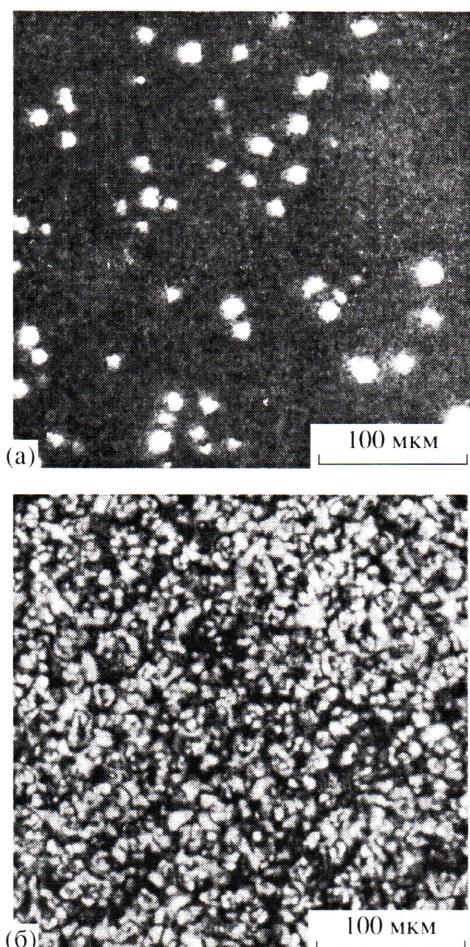


Рис. 1. Микрофотографии текстур ЖК-фаз соединения I в цикле нагревания: а – мелкодоменная текстура колончатой мезофазы 1 при 90°C, б – точечная текстура колончатой мезофазы 2 при 105°C.

дendrimеры имеют такую же надмолекулярную упаковку. Соединение IV не является жидкокристаллическим.

Фазовое поведение dendrimers I–III изучали методом DSC (рис. 2). При нагревании образца I вначале происходит фазовый переход из одной кристаллической модификации в другую, затем при 62°C следует эндотермическое плавление твердых кристаллов в колончатую фазу с общей теплотой 46.0 Дж/г. Далее при 102 и 112°C последовательно происходят два эндотермических фазовых перехода: колончатой фазы 1 в колончатую фазу 2 и переход из ЖК-фазы в изотропное состояние с теплотой 23.1 и 21.6 Дж/г соответственно. Анализ кривой DSC соединения II показал, что при нагревании имеется два пика. Первый

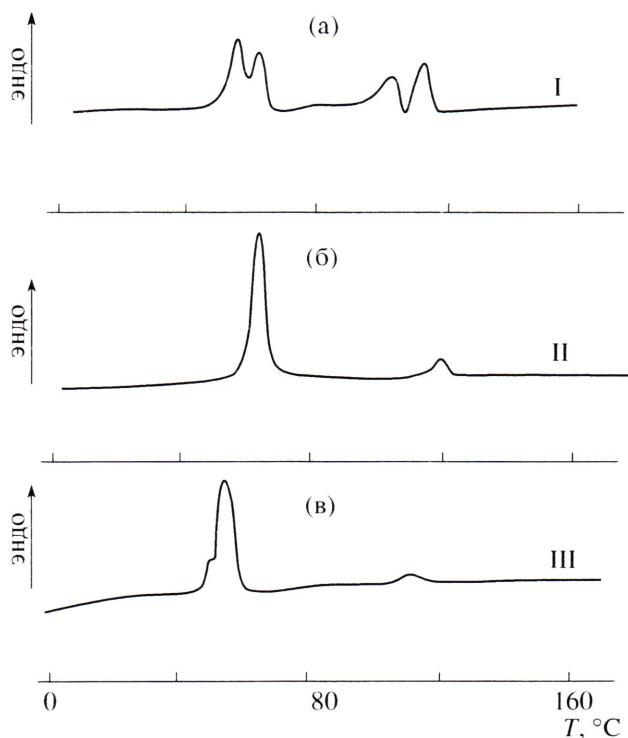


Рис. 2. Кривые DSC соединений I–III при нагревании.

вый эндотермический эффект величиной 43.9 Дж/г соответствует переходу твердых кристаллов в колончатую фазу и достигает максимума при 58°C. Второй значительно более слабый эндотермический эффект 1.2 Дж/г при 114°C характеризует переход мезофазы в изотропную жидкость. На кривой DSC dendrimera III видны два пика. Первый наблюдается при плавлении кристаллической фазы мезогена и сопровождается достаточно большим тепловым эффектом – 43.4 Дж/г при 56°C. Второй эндотермический пик намного меньше (0.45 Дж/г) и относится к переходу колончатой фазы dendrimera в изотропный расплав при 113°C. Полученные методом DSC значения температуры фазовых переходов dendrimers хорошо согласуются с данными термомикроскопии. Следует отметить, что для точной идентификации структуры мезофаз исследуемых dendrimers необходим рентгеноструктурный анализ.

Фазовые равновесия в анизотропных средах тесным образом связаны с влиянием добавки на ориентационный порядок ЖК-растворителя. На рис. 3 представлена фазовая диаграмма dendri-

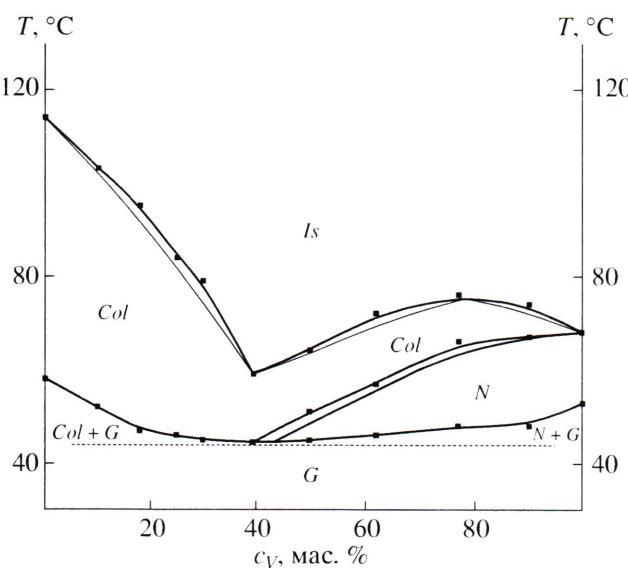


Рис. 3. Фазовая диаграмма бинарной системы дендримера II с каламитным мезогеном V.

мера II с каламитным мезогеном V в областях существования колончатой, нематической и изотропной фаз. Данная фазовая диаграмма и все последующие получены в режиме нагревания из застеклованного состояния бинарных смесей. Увеличение концентрации *n*-амилокси-*n'*-цианобифенила в смеси до 40 мас. % вызывает разрушение колончатой структуры дендримера, о чем свидетельствует уменьшение температурного интервала существования ЖК-состояния до 14°C по сравнению с 56°C для индивидуального дендримера. Можно указать две вероятных причины такого поведения мезогена V в бинарных смесях с дендримером. Во-первых, ранее было установлено, что стерические эффекты существенно влияют на ориентацию низкомолекулярных компонентов в бинарных системах с дискотическими мезогенами и дендримерами [11, 12]. Наличие жесткого бифенильного фрагмента в молекулах замещенного цианобифенила создает препятствия для возникновения ориентационной и конформационной корреляции с концевыми заместителями дендримера, что вызывает разрушение колончатой структуры. Во-вторых, известно, что сильнополярные молекулы цианобифенилов склонны к антипараллельной ассоциации и существуют практически полностью в димеризованном состоянии [13]. Ассоциация молекул каламитного мезогена значительно увеличивает его разрушающее воздействие на упорядоченную структуру колончатой фазы дендримера.

В центре фазовой диаграммы в интервале концентраций 40–100 мас. % жидкого кристалла V находится достаточно широкая область существования нематической и колончатой фаз. Рост концентрации *n*-амилокси-*n'*-цианобифенила после точки эвтектики с 40 до 80 мас. % вызывает уже не разрушение, а стабилизацию ЖК-состояния, что проявляется в увеличении интервала существования мезоморфной фазы соответственно с 14 до 20°C. Возможно, стабилизация ЖК-состояния при значительном повышении концентрации низкомолекулярного компонента в исследуемой системе происходит за счет явления микросегрегации при заполнении молекулами цианобифенила вакантных объемов между латеральными заместителями на периферии молекул дендримера. В пользу подобной интерпретации экспериментальных данных свидетельствуют исследования большого количества дендримеров, имеющих в своей структуре фрагменты цианобифенила. Главной особенностью упаковок таких дендримеров является микросегрегация дендритных молекул, что проявляется в чередовании слоев дендритных матриц со слоями, образованными концевыми мезогенными группами [2].

Для изучения влияния добавки мезогена с циклической формой молекул на устойчивость мезофаз дендримера была приготовлена серия бинарных смесей высокомолекулярных соединений I и III с дискотическим мезогеном VI (рис. 4а, 4б). Установлено, что низкотемпературная колончатая фаза дендримера I и колончатая фаза дендримера III образуют непрерывные ЖК-растворы с мезофазой производного трифенилена. Полученные данные указывают на однотипность молекулярной упаковки смешиваемых ЖК-фаз и позволяют сделать заключение, что смеси на их основе имеют близкий тип мезоморфизма и формируют колончатую гексагональную структуру. Это предполагает существование в бинарных системах мезоген–мезоген смешанных надмолекулярных агрегатов, в которых низкомолекулярный дискотик располагается внутри колонны макромолекул дендримера, что приводит к устойчивому мезоморфизму во всей области концентраций компонентов смесей. Высокотемпературная колончатая фаза дендримера I образует с дискотическим мезогеном область ограниченной смешиваемости и имеет границу раздела с низкотемпера-

турной колончатой фазой, что свидетельствует об особенностях ее молекулярной упаковки. Линии ликвидуса мезофазы при нагревании и охлаждении в изученных смесях не совпадают. Запаздывание в появлении мезофазы при охлаждении является характерным для колончатых мезофаз. При медленном охлаждении колончатые мезофазы изученных смесей стекаются, при этом наблюдается область переохлажденного ЖК-состо-яния.

Для проверки нашего вывода о возможности формирования мезоморфных композиций дендримеров с низкомолекулярными дискотическими соединениями была построена фазовая диаграмма немезоморфного дендримера IV с дискотическим мезогеном VI (рис. 4в). Из анализа данных фазовой диаграммы следует, что дискотический мезоген оказывает стабилизирующую действие на структуру дендримера, что проявляется в возникновении термотропного мезоморфизма уже при добавках компонента VI в количестве 7 мас. % и более. Подобная стабилизация мезофазы характерна для смесей дискотических жидкокристаллов, когда структурной единицей является надмолекулярный ансамбль. Возможно, проникновение замещенного трифенилена в структуру дендримера приводит к увеличению анизотропного транспорта зарядов с преимущественным движением последних вдоль оси колонны и усилинию контраста между жесткой центральной частью молекулы дендримера и его гибкой периферией, что является благоприятствующим фактором для формирования молекулами колончатой мезофазы.

Таким образом, в настоящей работе сделана попытка усиления процессов микросегрегации полипропилениминовых дендримеров с помощью введения каламитного или дискотического мезогена в ЖК-фазу высокомолекулярного соединения. Оптимальное заполнение периферийного пространства дендримера и стабилизация его мезоморфной структуры наблюдаются в случаях, когда в качестве второго компонента бинарной системы выступает соединение с дискотической формой молекул. Сделанный вывод согласуется с полученными ранее данными по влиянию растворителей линейного и циклического строения на

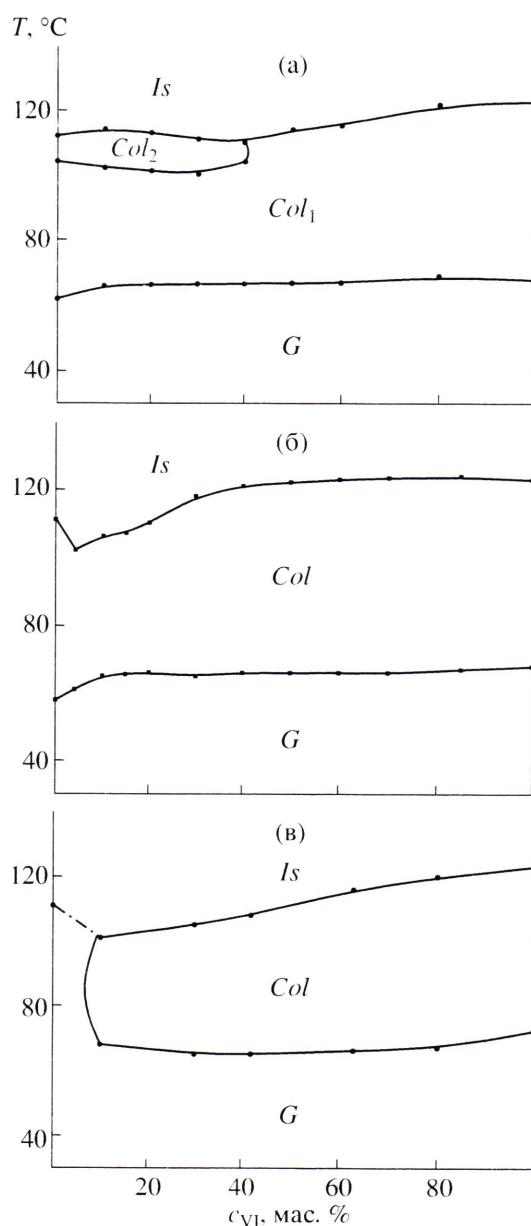


Рис. 4. Фазовые диаграммы бинарных систем дендримеров I (а), III (б) и IV (в) с дискотическим мезогеном VI.

проявление лиотропного мезоморфизма у соединений с дискотической формой молекул [14].

Авторы выражают благодарность С.В. Беляеву за участие в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Newkome G.R., Moorefield C.N., Vogtle F. Dendritic Molecules: Concept, Synthesis, Perspectives. Weinheim: VCH, 1996.

2. Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1601.
3. Музафаров А.М., Ребров Е.А. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
4. Hearshaw M.A., Moss J.R. // Chem. Commun. 1999. P. 1.
5. Белецкая И.П., Чучурюкин А.В. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 8. С. 699.
6. Кленин В.И., Панина Ю.В., Яроцкий В.И., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 826.
7. Томилин М.Г., Пестов С.М. Свойства жидкокристаллических материалов. СПб.: Политехника, 2005.
8. Baars M.W.P.L., van Boxtel M.C.W., Bastiaansen C.W.M., Broer D.J., Sontjens S.H.M., Meijer E.W. // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 10. P. 715.
9. Beguin A., Billard J., Bonamy F., Buisine J.M., Cuvelier P., Dubois J.C., P. Le Barny. Sources of Thermodynamic Data on Mesogens. New York: Gordon and Breach, 1984. Pt. II.
10. Facher A. Dissertation. Bayreuth: Universitaet Bayreuth, 2000.
11. Kraus A., Schumann U., Kraus G., Kohne B., Praefcke K. // J. Chromatogr. 1992. V. 609. P. 277.
12. Блохина С.В., Усольцева Н.В., Ольхович М.В., Шарапова А.В. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1144.
13. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
14. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / Под ред. Усольцевой Н.В. Иваново: Ивановский гос. ун-т, 2004.

Mesomorphism of Thermotropic Poly(propyleneimine) Dendrimers and Phase Equilibria in Systems on Their Basis

S. V. Blokhina^a, N. V. Usol'tseva^b, M. V. Ol'khovich^a, and A. V. Sharapova^a

^a Institute of Chemistry of Nonaqueous Solutions, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademicheskaya 1, Ivanovo, 153045 Russia

^b Ivanovo State University,
ul. Ermaka 39, Ivanovo, 153025, Russia
e-mail: nyb@isc-ras.ru

Abstract—The thermotropic mesomorphism of poly(propyleneimine) dendrimers of first, second, and third generations has been studied by the methods of polarization thermomicroscopy and DSC. Phase diagrams for the binary systems of dendrimers with *n*-amyoxy-*n*-cyanobiphenyl calamite liquid crystal and hexa(pentyloxy)triphenylene discotic liquid crystal have been constructed. Measurements have been carried out over the entire concentration range at temperatures corresponding to the stable states of nematic, columnar, and isotropic phases. The effects of the chemical nature and shape of linear and cyclic mesogen molecules on manifestation of mesomorphism in LC dendrimers are considered.