

УДК 541.64:539.33

ПРИРОДА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ¹

© 2008 г. В. В. Зуев, С. В. Костромин, С. В. Бронников

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

Поступила в редакцию 10.10.2007 г.

Принята в печать 13.02.2008 г.

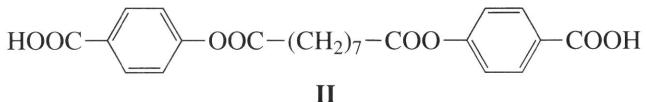
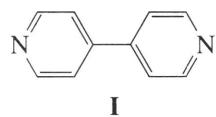
Методами ИК-спектроскопии и поляризационной оптической микроскопии изучено формирование ЖК-состояния в расплаве супрамолекулярного линейного ЖК-полимера на основе дикислоты и бипиридинового основания. Исходя из результатов исследования процесса формирования водородно связанных комплексов и статистического анализа кинетики формирования нематической фазы сделан вывод о том, что исследованная система ведет себя подобно бинарной смеси слабовзаимодействующих компонентов, а не полидисперсному полимеру.

Водородная связь широко используется для создания супрамолекулярных систем, в том числе супрамолекулярных полимеров [1]. Важным классом таких полимеров являются супрамолекулярные ЖК-полимеры, подразделяющиеся на полимеры с мезогенными группами в боковых цепях и линейные ЖК-полимеры. Полимеры первого типа изучены Frechet et al. [2–6] и В.П. Шибаевым с сотрудниками [7–10]. ЖК-порядок в подобных системах возникает вследствие образования мезогенного фрагмента путем водородного связывания фрагментов полимера и низкомолекулярной добавки, причем динамическая природа водородной связи и самого мезогенного фрагмента не вносят принципиальных отличий в характер ЖК-состояния по сравнению с традиционными ЖК-полимерами с мезогенными группами в боковой цепи.

Супрамолекулярные линейные ЖК-полимеры получают, используя Н-взаимодействия молекул с малой ММ либо олигомеров с двумя и более центрами формирования Н-связей; при этом предполагается формирование протяженных линейных цепей [1]. Существуют разные оценки природы ЖК-состояния и длины цепи в подобных полимерах. Так, на основании реологических данных принимают, что длина полимерной цепи может достигать 8–10 звеньев [11], что для ЖК-поли-

меров с мезогенными группами в основной цепи является границей состояния высокомолекулярных полимеров [12], т.е. превышает порог зависимости фазового поведения от ММ. В то же время исследованные системы являются достаточно сложными, способными образовывать многоцентровые водородные связи, что приводит к формированию трехмерных сетчатых структур и, следовательно, может существенно исказить их реологическое поведение по сравнению с обычными линейными полимерами.

Цель данной работы – изучение формирования нематической фазы в супрамолекулярных ЖК-полимерах с мезогенными группами в основной цепи для выяснения природы формирующейся мезофазы и механизмов ее формирования. В качестве модельной системы нами была исследована эквимольная смесь (1 : 1) 4,4'-бипиридида (I) и бис-(4-карбоксифенилоксикарбонил)гептакарбоната (II):



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-08-00195).

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

При комплексообразовании между дикислотой и дипиридиновым основанием появляется одинарная водородная связь между центрами комплекс-

сообразования с формированием ЖК-структуры с вытянутыми квазиполимерными цепями.

Соединение I плавится при 108°C, превращаясь в изотропную жидкость, а кислота II, синтезированная по методу [13], не плавится вплоть до температуры разложения 280°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Супрамолекулярные полимеры синтезировали следующим образом: эквимольные количества пиридинового основания и кислоты растворяли в ацетоне, после чего растворитель упаривали на роторном испарителе, а полученную смесь сушили в вакууме при 0.1 мм рт. ст. при 80°C в течение 12 ч. После этого ее помещали между стеклянными пластинками и быстро нагревали до 200°C. При этом сначала плавилось соединение I, которое постепенно растворяло кислоту II с образованием изотропной жидкости. С течением времени при этой температуре в расплаве зарождались капли нематической фазы (светлые области, имеющие форму круга, на рис. 1а), количество и размер которых увеличивались с течением времени (рис. 1б) до тех пор, пока вся система не перешедла в ЖК-состояние (рис. 1в). Отметим, что ранее супрамолекулярные линейные ЖК-полимеры на базе 4,4'-бипиридина и дикарбоновых кислот не исследовались; в литературе описаны лишь низкомолекулярные водородно связанные ЖК-системы на основе 4,4'-бипиридина и монокарбоновых кислот [14, 15]. Хорошо известно, что пиридиновые основания и карбоновые кислоты образуют водородно связанные комплексы. Сравнительно низкая прочность водородной связи (16–25 кДж/моль) делает эти комплексы лабильными при высоких температурах (более 150°C). Ранее поведение подобных комплексов было исследовано с помощью ИК-спектроскопии как для супрамолекулярных ЖК-полимеров с мезогенными группами в боковых цепях [16], так и для супрамолекулярных ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ЖК-полимер исследовали методом ИК-спектроскопии. Для этого приготовленную смесь помещали между линзами из KBr и выдерживали при 200°C в течение 2 ч, причем через каждые 20 мин записывали ИК-спектры на спектрофото-

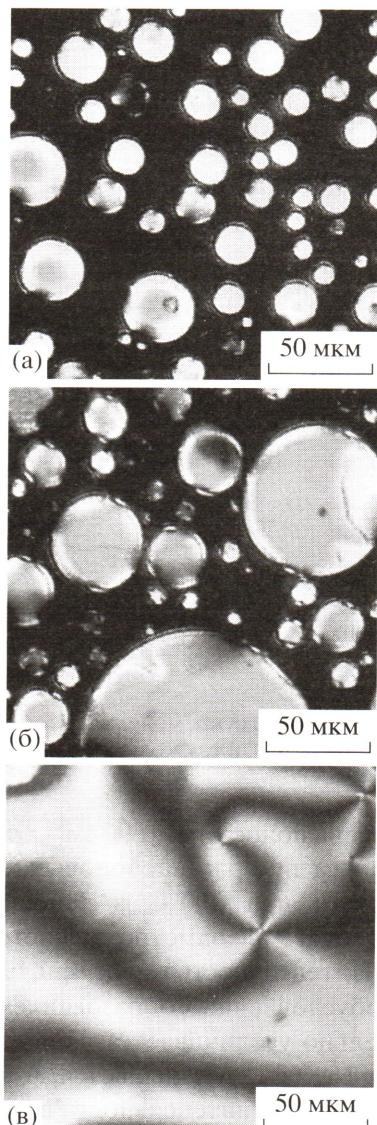


Рис. 1. Фрагменты микрофотографий супрамолекулярной системы в процессе фазового превращения из изотропного в ЖК-состояние через 840 (а), 6420 (б) и 8200 с (в) с момента начала прогревания при 200°C.

метре “Bruker IFS-88”. После этого смесь охаждали до комнатной температуры и вновь записывали ИК-спектр. Полученные в ходе исследований ИК-спектры приведены на рис. 2.

Исходная смесь при комнатной температуре содержит сравнительно небольшое количество Н-связанного комплекса. На это указывает наличие слабо выраженных полос при 1915 и 2500–2600 см^{-1} , связанных с поглощением ассоциированных C–OH и пиридиновых групп [16, 17]. В области поглощения карбонильных групп наблюдаются три полосы: 1690, 1736 и 1758 см^{-1} . Наибо-

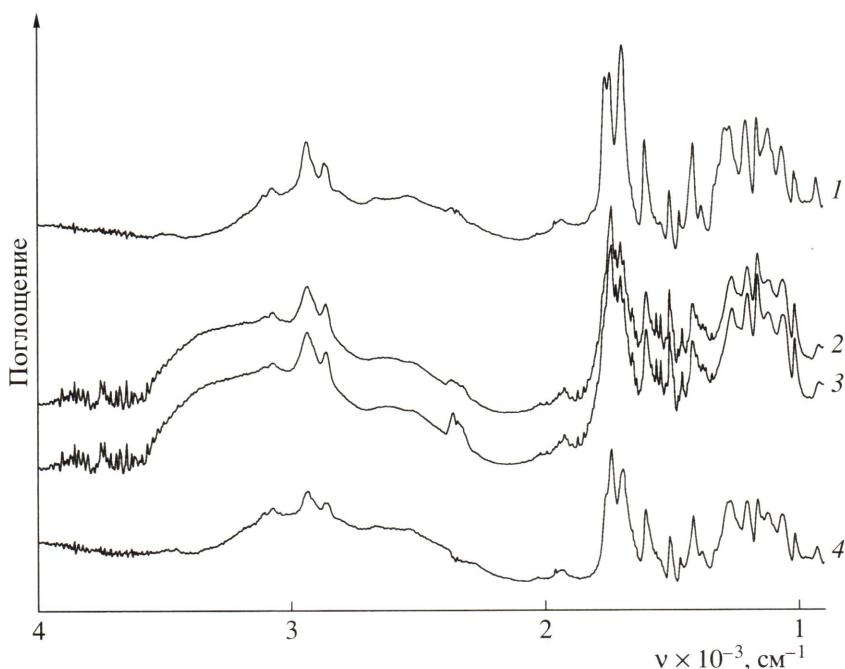


Рис. 2. ИК-спектры супрамолекулярной системы при комнатной температуре (1), через 20 мин (2) и 2 ч прогревания при 200°C (3), а также после кристаллизации из ЖК-расплава при комнатной температуре (4).

лее интенсивна полоса при 1690 cm^{-1} , относящаяся к Н-связанным димерам карбоновых кислот. После выдержки при 200°C в течение 20 мин ИК-спектр системы заметно меняется (рис. 2, спектр 2). Интенсивность полос при 1915 и 2500 – 2600 cm^{-1} , обусловленных образованием комплекса, значительно увеличивается. При этом поглощение при 1690 cm^{-1} уменьшается, и происходит перераспределение интенсивности в пользу полосы при 1740 cm^{-1} , относящейся к свободным, не связанным водородной связью карбонильным группам. Наличие свободных гидроксильных групп подтверждает появление интенсивной полосы при 3200 – 3500 cm^{-1} . Число полос в области поглощения карбонильной группы увеличивается, что свидетельствует о существовании комплексов с пиридиновым основанием различной степени ассоциации. ИК-спектр системы после выдержки при 200°C в течение 2 ч подтверждает наметившиеся изменения (рис. 2, спектр 3). Интенсивность полос, связанных с образованием комплекса между пиридиновым основанием и карбоновой кислотой, растет, однако свободные, водородно не связанные карбоксильные группы также не исчезают. Показательно, что после кристаллизации из ЖК-расплава и охлаждения до комнатной температуры система не возвращается полностью в исходное состояние. Хотя свобод-

ные, водородно не связанные карбоксильные группы полностью исчезают, доля димеров карбоновых кислот падает (рис. 2, спектр 4). Это обусловлено тем, что кристаллизация из упорядоченного ЖК-состояния способствует сохранению Н-связанных комплексов с пиридиновым основанием и создает препятствия для перестройки с образованием димеров карбоновых кислот.

Таким образом, на основании результатов спектроскопических исследований можно сделать вывод о том, что даже при полном фазовом превращении исследованная система химически неоднородна, т.е. полностью не переходит в состояние связанного водородной связью комплекса пиридинового основания и карбоновой кислоты (т.е. супрамолекулярного полимера), а является смесью подобных комплексов разной степени ассоциации и свободных компонентов.

С целью выяснения природы мезофазы и механизмов ее образования были выполнены кинетические исследования формирования процесса нематической фазы в супрамолекулярном ЖК-полимере с мезогенными группами в основной цепи.

На рис. 3 в виде гистограмм представлены результаты статистической обработки микрофотографий, приведенных на рис. 1а и 1б, с использо-

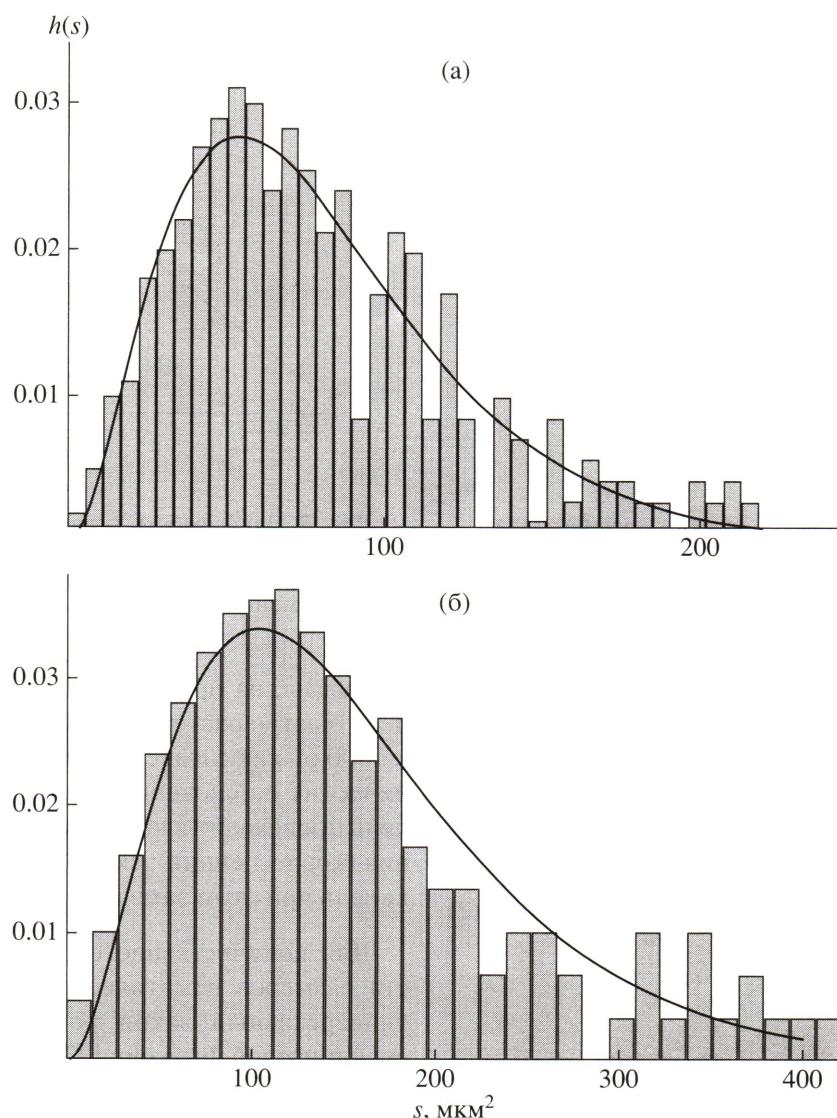


Рис. 3. Статистическое распределение площади капель нематической фазы супрамолекулярной системы в процессе фазового превращения из изотропного в ЖК-состояние через 840 (а) и 6420 с (б) с момента начала прогревания при 200°C и их аналитическое описание с использованием уравнения (1).

ванием программы ImageTool 3.0 (Техасский университет, США). Видно, что в процессе фазового разделения нематическая фаза образует единый статистический ансамбль. Для аналитического описания полученных распределений использовали модель обратимой агрегации [18, 19], ранее успешно применявшуюся для описания статистического распределения размеров структурных образований в материалах различной природы, включая ЖК-системы [18–22].

В модели обратимой агрегации стационарное распределение $h(s)$ характеристического размера s агрегатов описывается функцией, выведен-

ной в рамках термодинамики необратимых процессов [18, 19]:

$$h(s) = as^2 \exp\left(-\frac{s\Delta u_0}{kT}\right), \quad (1)$$

где a – нормирующий множитель, Δu_0 – энергия агрегации, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Распределение (1) представляет модифицированное распределение Гиббса, известное также как Г-функция.

Выбрав в качестве параметра s площадь капель нематической фазы, статистическое распре-

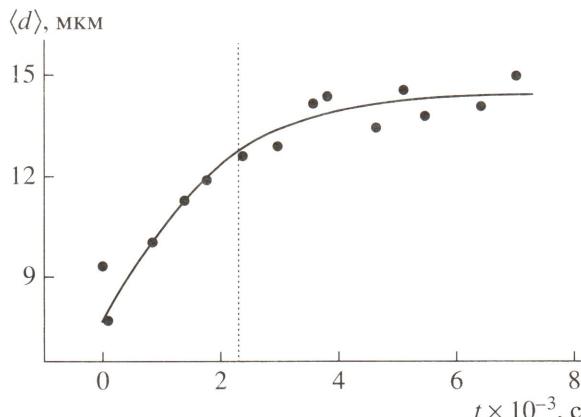


Рис. 4. Зависимость от времени среднего диаметра капель нематической фазы супрамолекулярной системы в процессе фазового превращения при 200°C из изотропного в ЖК-состояние.

деление можно характеризовать нормализованным математическим ожиданием, представляющим собой среднюю площадь $\langle s \rangle$ капель:

$$\langle s \rangle = \frac{\int_0^\infty sh(s)ds}{\int_0^\infty h(s)ds} = \frac{3kT}{\Delta u_0} \quad (2)$$

Связь между линейным средним размером (диаметром) $\langle d \rangle$ капли и $\langle s \rangle$ определяется геометрически:

$$\langle d \rangle = 2 \sqrt{\frac{\langle s \rangle}{\pi}} \quad (3)$$

Сплошными линиями на рис. 3 показаны результаты компьютерной обработки статистических распределений с использованием уравнения (1). Удовлетворительное описание экспериментальных гистограмм свидетельствует о том, что в процессе фазового разделения капли нематической фазы образуют термодинамически оптимизированные статистические ансамбли [18, 19].

Используя уравнения (2) и (3), построили зависимость среднего диаметра $\langle d \rangle$ нематических капель от времени (рис. 4), на которой наблюдаются две стадии кинетики роста размеров капель.

Первая стадия ($0 < t < 2400$ с) характеризует режим зарождения и роста размеров упорядочен-

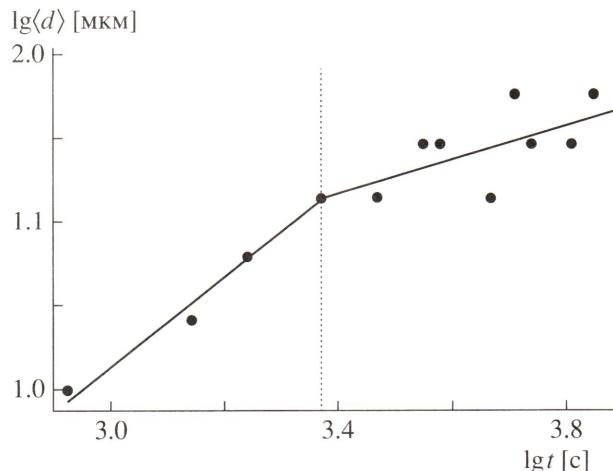


Рис. 5. Зависимость среднего диаметра капель нематической фазы супрамолекулярной системы в процессе фазового превращения при 200°C от времени в логарифмических координатах.

ной фазы, на протяжении которой диаметр капель быстро растет. На второй стадии ($2400 \text{ с} < t < 7500 \text{ с}$), как следует из кинетических микроскопических наблюдений, увеличение размеров капель происходит главным образом путем их слияния (коалесценции); скорость образования новых капель при этом замедляется.

Для количественного описания кинетики роста размеров нематической фазы использовали универсальный закон роста кластеров в виде скейлинговой функции [23, 24]

$$\langle d \rangle = ct^n \quad (4)$$

Для нахождения значений параметра n строили приведенные выше зависимости в логарифмических координатах (рис. 5). Определенные путем линейной интерполяции значения n позволили установить, что на начальной стадии фазового разделения рост размеров капель упорядоченной фазы описывается зависимостью $t^{1/3}$ ($n = 0.26 \pm 0.03$), тогда как в процессе коалесценции (на второй стадии) увеличение размеров капель происходит пропорционально $t^{1/10}$ ($n = 0.11 \pm 0.04$). Согласно теоретическим работам [23, 24], значение $n \approx 1/3$ для кинетики роста кластеров характерно для бинарных смесей несмешивающихся жидкостей. В то же время для однокомпонентных ЖК-систем (низкомолекулярные вещества, димеры и полимеры с мезогенными группами в основной цепи) и их смесей в процессе фазового превращения изотропная жидкость–нематик значения n обычно

варьируют от 0.5 до 1 [21, 22, 25]. Это особенно важно для полимера, так как он является полидисперсной системой, каждая цепь в которой, однако, имеет мезогенную природу.

Таким образом, в состоянии расплава исследованная система представляет динамическую смесь взаимодействующих соединений, образование водородно связанных мезогенных комплексов в которой не приводит к изменению бинарной природы, несмотря на переход в ЖК-состояние. Следовательно, подобные системы лишь условно могут быть описаны как супрамолекулярные полимеры, и без образования ковалентных связей никакие процессы в системе не могут изменить ее физической природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998.
2. Kato T., Frechet J.M.J. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 23. P. 3818.
3. Kumar U., Kato T., Frechet J.M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 45. P. 6630.
4. Kato T., Kihara H., Uryu T., Fujishima A., Frechet J.M.J. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 23. P. 6386.
5. Kumar U., Frechet J.M.J. // Adv. Mater. 1992. V. 4. № 3. P. 665.
6. Kumar U., Frechet J.M.J., Kato T., Ujiie S., Timura K. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992. V. 31. № 9. P. 1531.
7. Барматов Е.Б., Бобровский А.Ю., Барматова М.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1769.
8. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1997. V. 22. № 4. P. 447.
9. Barmatov E.B., Bobrovsky A.Yu., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 21. P. 3215.
10. Барматов Е.Б., Медведев А.В., Иванов С.А., Барматова М.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 3. С. 468.
11. Pourcain C.B.St., Griffin A.C. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 12. P. 4116.
12. Blumstein R.B., Stickles E.M., Blumstein A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1982. V. 82. P. 205.
13. Fisher H., Zuev V.V. // Polym. Bull. 1994. V. 32. № 5–6. P. 559.
14. Kato T., Wilson P.G., Fujishima A., Frechet J.M.J. // Chem. Lett. 1990. P. 2003.
15. Kato T., Adachi H., Fujishima A., Frechet J.M.J. // Chem. Lett. 1992. P. 265.
16. Kato T., Uryu T., Kaneuchi F., Jin C., Frechet J.M.J. // Liq. Cryst. 1993. V. 14. № 5. P. 1311.
17. Lee C.-M., Jariwala C.P., Griffin A.C. // Polymer. 1994. V. 35. № 21. P. 4550.
18. Kilian H.G., Metzler R., Zink B. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 20. P. 8697.
19. Kilian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 49. P. 13575.
20. Bronnikov S., Sukhanova T. // J. Non-Cryst. Solids. 2007. V. 358. № 2. P. 200.
21. Bronnikov S., Racles C., Nasonov A., Cazacu M. // Liq. Cryst. 2006. V. 33. № 9. P. 1015.
22. Bronnikov S., Dierking I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. № 17. P. 1745.
23. Kandel D. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. № 21. P. 4238.
24. Madras G., McCoy B.J. // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 17. P. 8042.
25. Dierking I. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 45. P. 10642.

Nature of the Liquid-Crystalline Phase in Supramolecular Linear Polymers

V. V. Zuev, S. V. Kostromin, and S. V. Bronnikov

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

e-mail: zuev@hq.macro.ru

Abstract—The development of the liquid crystal (LC) state in the melt of a supramolecular linear LC polymer based on a diacid and bipyridine base has been studied by IR spectroscopy and polarizing optical microscopy. Relying on experiments on the hydrogen-bonded complex formation and statistical analysis of the formation kinetics of the nematic phase, it is inferred that the system under study behaves like a binary mixture of weakly interacting components rather than a polydisperse polymer.