

Жидкокристаллические иономеры — новый класс мезоморфных полимерных систем

Д.А.Пебалк, Е.Б.Барматов, В.П.Шибеев

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–3132

Обобщены данные по синтезу, структуре и физико-химическим свойствам нового класса мезоморфных высокомолекулярных соединений — жидкокристаллических иономеров. Рассмотрены основные классы жидкокристаллических иономеров, исследованные к настоящему времени (включая гребнеобразные и линейные), а также жидкокристаллические хелатотелехелики. Показано, что фазовое состояние и структура иономеров определяются способностью ионных пар к образованию устойчивых ионных агрегатов. Предложена новая модель структурной организации жидкокристаллических иономеров.

Библиография — 110 ссылок.

Оглавление

I. Введение	610
II. Основы химии и физики иономеров	611
III. Термотропные гребнеобразные жидкокристаллические иономеры	614
IV. Жидкокристаллические иономеры с мезогенными группами в основной цепи	628
V. Термотропные жидкокристаллические хелатотелехелики	630
VI. Заключение	631

I. Введение

Мезоморфные полимерные системы, важную часть которых составляют вещества с жидкокристаллическим (ЖК) типом упорядочения,^{1–5} — одни из наиболее интересных объектов современной химии и физики высокомолекулярных соединений. На основе подобных соединений уже созданы и продолжают разрабатываться новые поколения полимерных материалов и композитов для использования в голографии, системах записи и отображения информации, оптоэлектронике, оптических фильтрах и поляризаторах. Наиболее перспективно использование ЖК-полимеров в технологии высокопрочных органических волокон,⁶ при создании нелинейно-оптических сред, сегнетоэлектриков,^{7,8} фотонных кристаллов,⁹ материалов для записи и хранения оптической информации,^{7,10–12} биологически активных соединений¹³ и т.д.

Введение небольшого количества ионов металлов (несколько мольных процентов) в сополимеры неопределенных

углеводородов с алифатическими ненасыщенными кислотами (в первую очередь, на основе этилена и акриловой кислоты) приводит к существенному изменению физико-химических свойств полимера: снижению растворимости, росту температуры стеклования, улучшению механических характеристик.^{14–16} Детальное изучение таких соединений, получивших название иономеров, показало, что в твердой фазе или в неполярных растворителях для них характерно образование сложных ионных агрегатов с участием заряженных групп, которые в первом приближении можно рассматривать как узлы нековалентной сшивки полимерных цепей. Именно ионные агрегаты и определяют специфику физико-химических и механических свойств иономеров, а также особенности их надмолекулярной организации и структуры.^{15–17}

Несмотря на общий прогресс в области исследования мезоморфных полимеров, строение и свойства ионсодержащих ЖК-полимеров и ЖК-иономеров до настоящего времени не подвергались систематическому анализу. Это тем более странно, если принять во внимание неослабевающий интерес ученых к металлосодержащим полимерным системам в целом.¹⁸ Предлагаемый обзор может частично заполнить данный пробел.

Растущий интерес к исследованию гребнеобразных ЖК-иономеров обусловлен их способностью сочетать надмолекулярную организацию, проявляющуюся в формировании ионных агрегатов, с упорядочением боковых мезогенных фрагментов, ответственным за формирование термотропных мезофаз. За счет подобного дуализма в молекулярной организации ЖК-иономеры способны «наследовать» ценные свойства и характеристики обоих указанных классов высокомолекулярных соединений, поэтому они представляют интерес и как объекты фундаментальной науки, и как модельные

Д.А.Пебалк. Кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–3132, e-mail: dPebalk@mail.ru

Е.Б.Барматов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры. Телефон: (095)939–3132, e-mail: barmatov@genebee.msu.ru

В.П.Шибеев. Доктор химических наук, профессор той же кафедры. Телефон: (095)939–1189, e-mail: lcp@genebee.msu.ru

Область научных интересов авторов: жидкокристаллические полимеры: синтез, структура, физико-химические свойства.

Дата поступления 12 мая 2004 г.

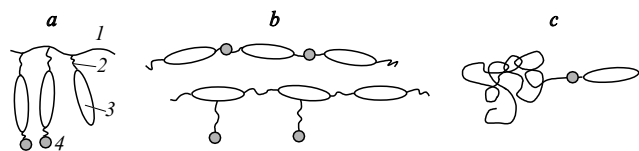


Рис. 1. Схема строения гребнеобразных (a) и линейных (b) ЖК-иономеров, а также ЖК-хелатотелехеликов (c).

1 — главная полимерная цепь, 2 — боковая цепь (спейсер), 3 — мезогенная группа, 4 — заряженная (ионогенная) группа.

системы для разработки новых материалов и композитов на их основе.

Разнообразие молекулярной архитектуры ЖК-иономеров и ионсодержащих ЖК-полимеров обусловлено сложным химическим строением данного класса высокомолекулярных соединений (рис. 1). Важнейшей характеристикой этих соединений является концентрация заряженных групп в макромолекулах. Отметим, что по устаревшей терминологии, используемой в большинстве публикаций, к ЖК-иономерам относят мезоморфные полимеры с содержанием заряженных групп не более 5–10 мол.%. Полимеры, содержащие свыше 10–20 мол.% заряженных групп, называют ЖК-ионсодержащими или ЖК-полиэлектролитами.^{19–21} Несмотря на ограниченность подобной классификации (см. ниже), она будет использована и в настоящем обзоре ввиду ее распространенности.

Известно, что для гребнеобразных и линейных ЖК-полимеров характерны специфические особенности формирования мезофаз.^{4,22} С учетом этого в качестве основы для классификации ЖК-иономеров логично использовать такой параметр топологии макромолекул как положение мезогенных групп (в основной цепи, в боковых ответвлениях и т.д.). Ниже будет показана существенная роль химической природы мономерных звеньев, несущих заряженные группы, в частности заряда их противополонов, а также степени удаленности такого звена от основной полимерной цепи (длины спейсера).

Авторы данного обзора впервые проанализировали современное состояние исследований в области термотропных ЖК-иономеров, рассмотрев как литературные данные, так и результаты собственных исследований. Вначале изложены основы физикохимии статистических аморфных иономеров, затем обсуждены термотропные ЖК-иомеры различной молекулярной архитектуры. Основное внимание уделено публикациям последних 10–15 лет, поскольку именно в конце 1980-х и начале 1990-х годов появились первые работы в области физикохимии термотропных ЖК-ионсодержащих полимеров и ЖК-иономеров. Таким образом, авторы постарались сделать обзор доступным для широкого круга читателей и в то же время представить достаточно подробный материал, в полной мере отражающий современные достижения в этой интересной области науки о высокомолекулярных соединениях.

II. Основы химии и физики иономеров

1. Иомеры и полиэлектролиты

Макромолекулы, содержащие заряженные группы, традиционно разделяют на два больших класса — полиэлектролиты и иомеры.^{14,16} Первоначально к иономерам относили статистические сополимеры, составленные из мономеров этиленового ряда и ненасыщенных кислот (акриловой, метакриловой), в которых часть протонов карбоксильных групп (до 10 мол.%) замещена на ионы щелочных или щелочноземельных металлов. Такие ионсодержащие сополи-

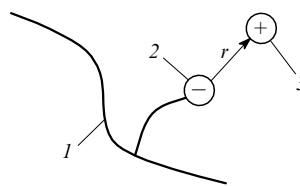


Рис. 2. Модель ионной пары в макромолекуле.

1 — главная цепь, 2 — заряженный ионогенный фрагмент, 3 — противоион.

меры практически нерастворимы в обычных органических растворителях.

В то же время полиэлектролитами называли¹⁴ высокомолекулярные соединения, содержащие большое количество ионогенных групп, способных к диссоциации в полярных растворителях: например, соли поливинилсульфокислоты, полиакриловой кислоты, а также соли полиоснований, например кватернизованного (алкилированного) поливинилпиридина и др. Однако впоследствии подобное определение признано неудовлетворительным, поскольку были установлены существенные различия характеристик соединений, принадлежащих в рамках данного определения к одному классу.¹⁶

В основу современной классификации ионсодержащих макромолекул положено состояние их заряженных групп. Для иллюстрации плодотворности такого подхода рассмотрим простейшую модель ионной пары в составе макромолекулы (рис. 2). Точечные заряды q_1 , q_2 ионогенной группы и противоиона, находящиеся на расстоянии r друг от друга в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ , взаимодействуют по закону Кулона с энергией²³

$$U_q = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{\epsilon r}. \quad (1)$$

Отношение энергии притяжения противоиона к противоположно заряженной ионогенной группе полимера (фактор электростатического притяжения) к средней энергии его теплового движения (тепловому фактору) имеет вид

$$\frac{2}{3} \frac{U_q}{kT} = \frac{1}{6\pi\epsilon_0 k} \frac{q_1 q_2}{\epsilon r T}. \quad (2)$$

Два наиболее важных частных случая, когда значение этого отношения существенно больше и существенно меньше единицы, иллюстрирует рис. 3. Первый случай соответствует существенному превращению электростатического фактора над тепловым, что характерно для контактных ионных пар. Второй случай типичен для диссоциированной пары, в которой кулоновское притяжение ионов не удерживает их вместе и внешний ион, не связанный ковалентно с полимерной цепью, может участвовать в броуновском движении.

Из выражения (2) следует, что контактные ионные пары будут преимущественно существовать в конденсированных средах с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \approx 1$) при умеренных температурах, что характерно для подавляющего большинства органических соединений с углеводородным скелетом в твердой фазе или в неполярных растворителях. Такое состояние (или режим) в современной литературе называют иономерным, а соответствующие высокомолекулярные соединения — иономерами.¹⁶

Индивидуальные ионные пары являются электрическими диполями, поскольку положительный и отрицательный заряды расположены в них на некотором расстоянии r друг от друга (см. рис. 2). Для энергии электростатического взаимодействия копланарных электрических диполей (рис. 4) справедливо уравнение²⁴

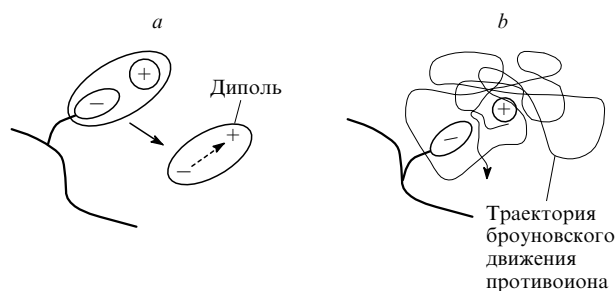


Рис. 3. Ионные пары в иономерном (а) и полиэлектролитном (б) режимах.

Значение отношения (2): а — $\gg 1$, б — $\ll 1$.

$$U_d = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_A \mu_B}{\epsilon d^3} (2 \cos \theta_A \cos \theta_B - \sin \theta_A \sin \theta_B), \quad (3)$$

где μ_A , μ_B — дипольные моменты ионных пар А и В, d — расстояние между центрами диполей, θ_A и θ_B — углы между осями диполей и прямой, соединяющей их центры.

Из уравнения (3) следует, что на междипольных расстояниях $d \approx 5-10 \text{ \AA}$ при $r \approx 1-2 \text{ \AA}$, $\epsilon = 1$ энергия притяжения ионных пар сопоставима с энергией водородного связывания,^{25, 26} которое играет важнейшую роль в биохимии, в супрамолекулярной структурной организации, а также в физикохимии жидких кристаллов.²⁷⁻³⁰ Ниже будет показано, что именно диполь-дипольное взаимодействие ионных пар определяет специфику физико-химических свойств и надмолекулярной структуры иономеров.

При высоких значениях диэлектрической проницаемости среды ($\epsilon \gg 1$, полярные растворители), а также с повышением температуры происходит диссоциация ионных пар. Такой режим называют полиэлектролитным, а отвечающие ему вещества — полиэлектролитами.^{16, 24} Обычная макромолекула может содержать тысячи ионогенных групп, поэтому очевидно, что распределенные по цепи заряды оказывают существенное влияние на конформацию и физико-химические свойства полимера. Например, известный эффект полиэлектролитного набухания обусловлен именно отталкиванием одноименно заряженных групп.^{31, 32}

Таким образом, противоions при заряженных группах одной и той же макромолекулы в зависимости от условий (в первую очередь, от значений диэлектрической проницаемости среды и температуры) могут находиться как в форме свободных ионов, так и в составе устойчивых ионных пар. Соответственно, подобные системы могут проявлять свойства как иономеров, так и полиэлектролитов. По-видимому, следует различать не столько разные классы ионогенных полимеров, сколько различные условия (режимы) их существования.¹⁶ Поскольку у термотропных ЖК-полимеров упорядочение макромолекул происходит в твердой фазе за счет взаимодействия анизотричных мезогенных групп (а не в определенном концентрационном интервале, как у лиотропных жидких кристаллов), дальнейшее рассмотрение

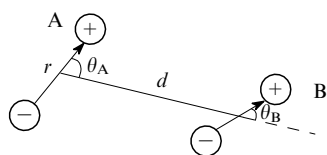


Рис. 4. Схема электростатического взаимодействия между диполями А и В.

будет сосредоточено именно на иономерном состоянии полимеров и характерных для него особенностях морфологии и физико-химических свойств.

2. Основные модели структуры иономеров

В первых экспериментальных работах, посвященных синтезу и исследованию иономеров, показано, что при введении заряженных групп в состав статистических сополимеров, содержащих мономерные звенья алкенов и непредельных карбоновых кислот, их растворимость резко снижается, а температура стеклования возрастает.¹⁵ Одним из наиболее значимых экспериментальных факторов, свидетельствующем о сложной надмолекулярной структуре иономеров, является обнаружение на их рентгеновских дифрактограммах характеристического максимума при малых углах рассеяния. Наличие данного максимума, получившего название «ионного пика», говорит об образовании упорядоченных ионных агрегатов внутри неполярной полимерной матрицы. Кроме того, анализ температурных зависимостей тангенса угла механических потерь для таких образцов показал наличие двух четко различимых максимумов, что позволило выдвинуть предположение о их микрофазном разделении.¹⁵ Концепция образования ионных агрегатов в полимерной матрице сыграла важную роль в дальнейшем развитии представлений о структурной организации иономеров.

Одной из первых и наиболее значительных теоретических работ в области физикохимии иономеров является статья Айзенберга.²⁴ Для построения модели автор использовал рассмотренные выше представления об агрегации ионных пар за счет электростатических диполь-дипольных взаимодействий. Небольшие агрегаты из нескольких заряженных функциональных групп и их противоions, связанных сильными кулоновскими взаимодействиями, были названы мультиплетами. В первоначальном варианте модели Айзенберг предполагал, что увеличение содержания ионных пар в полимерной матрице будет способствовать дальнейшей электростатической агрегации мультиплетов, приводящей к образованию кластеров. Кластеры, содержащие десятки мультиплетов, можно рассматривать уже как фрагменты новой фазы, диспергированной в исходном полимере.

Чтобы объяснить влияние мультиплетов на окружающую полимерную матрицу, в цитированной работе было высказано предположение, что конформационная подвижность полимерной цепи в непосредственной близости к мультиpletу существенно ниже, чем у удаленных участков макромолекулы. Таким образом, цепи, координированные к мультиpletу своими ионными парами, за счет стерического взаимодействия с окружающими некоординированными цепями влияют на полимерную матрицу противоположно пластификаторам, так как каждый мультиplet оказывается окруженным «оболочкой» из участков цепей с ограниченной подвижностью (рис. 5).

Толщина области пониженной подвижности, окружающей мультиplet, в первую очередь определяется гибкостью полимерных цепей: чем выше гибкость, тем тоньше оболочка мультиплета. Расстояние, на котором полимерные цепи «ощущают» влияние мультиплета, трудно определить количественно, но по порядку величины оно должно соответствовать персистентной длине полимера в твердой фазе или длине сегмента Куна.[†] Поскольку в процессе формирования ядра мультиплета все близлежащие заряженные группы будут к

[†] Персистентная длина — мера кривизны цепей жесткоцепных макромолекул, равная половине длины сегмента Куна — статистического участка полимерной цепи, положение которого в пространстве не зависит от положений соседних участков.

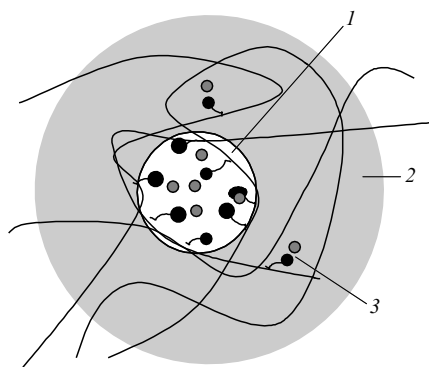


Рис. 5. Схема строения мультиплетов в рамках модели Айзенберга.^{17,24}

1 — ядро мультиплета, 2 — оболочка мультиплета (область ограниченной подвижности полимерных цепей), 3 — изолированная ионная пара.

нему притягиваться, оболочка мультиплета должна быть существенно обеднена ионами.

Из сказанного выше следует, что мультиплет, включающий лишь несколько ионных пар, влияет на окружающую полимерную матрицу слабее, чем более крупный ионный агрегат. Минимальный агрегат из двух ионных пар — квадруплет — играет роль обычной межмолекулярной сшивки, изменяя соответствующим образом физико-химические характеристики полимерного образца. Область ограниченной подвижности полимерных цепей вокруг мультиплета в общем случае невелика, и ее нельзя охарактеризовать собственной температурой стеклования, однако наличие таких областей способствует повышению температуры стеклования всего полимера в соответствии с рассмотренным выше механизмом.²⁴

Модель Айзенберга не позволяет предложить однозначной интерпретации данных рентгеновского рассеяния, однако с ее помощью можно на качественном уровне объяснить «микроскопическую» двухфазную морфологию иономеров. Эта модель дала толчок дальнейшему развитию теории иономеров, в работах Форсмана,³³ Дрейфуса,³⁴ Дайте и Тейлора,³⁵ Эрнста с соавт.,³⁶ Скуаэр с соавт.,³⁷ Маркса с соавт.,³⁸ Яруссо и Купера,³⁹ Динга с соавт.,⁴⁰ МакНайта с соавт.,⁴¹ Роше с соавт.⁴² и др.

В 1989 г. группой Айзенберга была предложена усовершенствованная модель иономеров,¹⁷ которую используют и в настоящее время. В рамках данной модели образование мультиплетов обусловлено рядом факторов, среди которых можно особо выделить силу электростатических взаимодействий между заряженными группами, концентрацию ионов (ионных пар) в полимере, химическую природу полимерной матрицы и стерические ограничения.

Наиболее важным фактором является сила электростатических взаимодействий между ионными парами, которая в свою очередь определяется размерами ионов и вкладом ковалентной компоненты в их взаимодействие. Предполагается, что ионы с малым ионным радиусом взаимодействуют более эффективно и образуют более прочные агрегаты, чем большие заряженные группы. Если кулоновские силы между ионными диполями недостаточно велики для преодоления «эластичного» сопротивления полимерных цепей, с которыми они соединены, агрегаты не образуются.

Низкая диэлектрическая постоянная и невысокая температура стеклования исходного (неионизированного) полимера благоприятствуют образованию мультиплетов. О важности параметра ϵ упоминалось выше, а температура

стеклования связана с легкостью деформации полимерных цепей: чем выше T_g , тем труднее заставить цепи изменить свое положение при нормальных температурах. Очевидно, что пластификаторы, присутствующие в полимерном композите, могут существенно влиять на формирование ионных агрегатов.

Для полимерных цепей иономеров с объемными заместителями следует ожидать образования мультиплетов очень маленького размера. В то же время для иономеров, в которых заряженные группы удалены от основной полимерной цепи на длинных и гибких боковых мостиках — спейсерах, стерические затруднения не столь велики, и становится возможным формирование крупных мультиплетов.^{43,44} Данное обстоятельство играет важную роль при обсуждении молекулярной архитектуры ЖК-иономеров, а также при интерпретации экспериментальных данных.

С повышением концентрации ионных пар в полимерной матрице среднее расстояние между мультиплетами должно сокращаться, что приводит к перекрыванию оболочек соседних мультиплетов (рис. 6). По мере увеличения числа участков перекрывания формируются протяженные области ограниченной подвижности полимерных цепей. Достаточно большим областям с собственной температурой стеклования соответствуют кластеры — микроскопические участки отдельной фазы.¹⁷

Важной чертой модели Айзенберга является отсутствие ограничений на геометрию (форму) мультиплетов и кластеров: в ее рамках допускается образование ионных агрегатов различной формы.¹⁷ В современном варианте этой модели, в

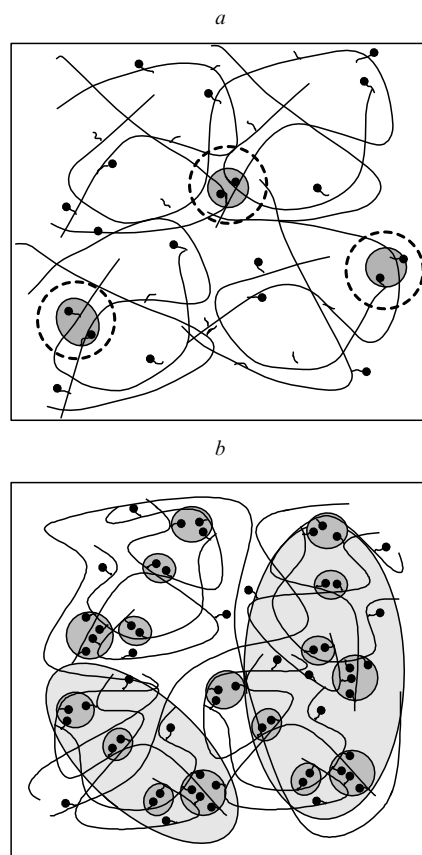


Рис. 6. Переход от изолированных мультиплетов (a) к кластерам (b) с увеличением концентрации ионных пар в полимере.

Штриховой линией обозначены оболочки индивидуальных мультиплетов; светло-серым цветом выделены кластеры.

отличие от ее первоначальной формулировки²⁴ и ряда более поздних работ^{33–37}, электростатические взаимодействия между мультиплетами не считаются непосредственной причиной образования кластера. Предполагается, что мультиплеты в кластере не образуют единого агрегата, а лишь входят в контакт друг с другом за счет перекрывания своих оболочек, т.е. областей ограниченной подвижности полимерных цепей (см. рис. 6).¹⁷

Таким образом, основным элементом супрамолекулярной организации иономеров являются ионные агрегаты заряженных групп (мультиплеты и кластеры). Они оказывают существенное влияние на окружающую полимерную матрицу и определяют изменения ее физико-химических свойств (рост температуры стеклования, двухфазную микроморфологию и др.).

Как отмечалось выше, к ЖК-иономерам традиционно относят ЖК-полимеры с низкой долей заряженных групп. С учетом изложенного можно расширить данное определение и рассматривать ЖК-иомеры как особый класс высокомолекулярных соединений, для которых характерно наличие как областей ЖК-упорядочения, так и ионных агрегатов (мультиплетов или кластеров различной формы). Ниже рассмотрены три основные группы ЖК-иономеров — гребнеобразные (см. рис. 1,а), с мезогенными группами в основной цепи (см. рис. 1,б) и телехелики (см. рис. 1,с).

III. Термотропные гребнеобразные жидкокристаллические иомеры

Макромолекулы гребнеобразных ЖК-иономеров (см. рис. 1,а) содержат два основных типа боковых заместителей: жесткие анизометричные фрагменты (мезогенные группы), которые связаны с основной цепью посредством гибких развязок (спейсеров) и отвечают за формирование ЖК-порядка, а также заряженные ионогенные функциональные группы, обуславливающие формирование характерной для иономеров надмолекулярной структуры. Подобная молекулярная архитектура открывает возможности использования этих соединений в качестве перспективных моделей для изучения роли электростатических взаимодействий при формировании мезофаз в полимерных системах. Действительно, при синтезе ЖК-иономеров достаточно легко варьировать концентрацию заряженных групп; верхняя граница этой концентрации определяется долей функциональных фрагментов в полимерной матрице. Данная особенность рассматриваемых систем позволяет не только изучать закономерности их фазового состояния и структуры при постепенном изменении состава макромолекул, но и, например, эффективно влиять на магнитные свойства иономеров с переходными металлами (см. ниже). Кроме того, атомы металла могут быть введены практически в любую часть макромолекулы (в основную полимерную цепь, в спейсеры и т.д.); следует отметить также большое разнообразие типов их связывания с полимерным субстратом. Другими словами, в гребнеобразных ЖК-иономеров можно независимо варьировать природу и концентрацию ионов металла, не изменяя при этом структуру мезогенного фрагмента. Это позволяет отдельно изучать вклады мезогенных групп полимерной матрицы и атомов металла в конечные характеристики вещества.

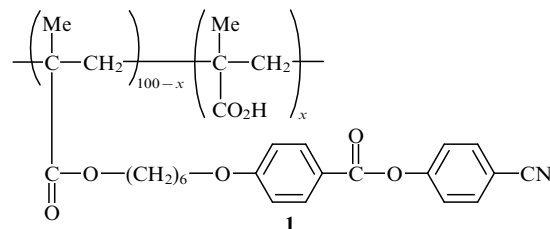
1. Металлсодержащие гребнеобразные жидкокристаллические иомеры

Число публикаций по синтезу и исследованию гребнеобразных ЖК-иономеров невелико. Систематические исследования в этой области проводят лишь несколько научных групп, среди которых следует отметить канадских исследователей под руководством Жао,^{45–49} немецких ученых под руковод-

ством Зентеля,^{50–55} а также авторов настоящего обзора.^{56–64} В рамках упомянутых исследований были синтезированы ЖК-иомеры, содержащие ионы щелочных,^{45–49, 56, 58} щелочноземельных,⁶⁰ переходных^{50–55, 61–63} и редкоземельных металлов,⁶⁴ а также изучены их основные физико-химические характеристики.^{61, 62, 65, 66} Ниже будут рассмотрены наиболее важные результаты этих исследований и выработанная в них модель структурной организации гребнеобразных ЖК-иономеров. Эта модель, в основе которой лежат представления о формировании ионных агрегатов и микрофазовой сегрегации заряженных групп, устанавливает связь физических характеристик полимера с концентрацией, химической природой и зарядом ионов металла, а также с состоянием между заряженными группами и основными цепями макромолекул.

а. Жидкокристаллические иомеры с щелочными металлами

Первые работы, посвященные анализу фазовых характеристик и структуры гребнеобразных ЖК-иономеров, содержащих ионы металлов, появились в начале 1990-х годов. Для синтеза этих соединений Жао с соавт.^{45, 46} использовал радикальную сополимеризацию мезогенного мономера с метакриловой кислотой.



$x = 12$.

Дальнейшая частичная нейтрализация карбоксильных групп полученного полимера **1** карбонатом калия в смеси бензол – метанол (95 : 5 об.%)⁴⁵ позволила получить гребнеобразные термотропные ЖК-иомеры **1-K(x)** с содержанием ионов калия до 10 мол.%.[‡] С увеличением степени нейтрализации карбоксильных групп наблюдалось повышение температуры стеклования T_g , а также понижение температуры просветления T_c , т.е. сокращение температурного интервала существования мезофазы (рис. 7).

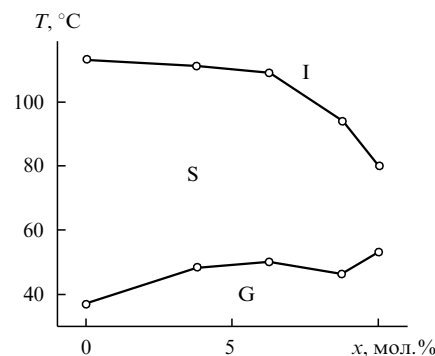
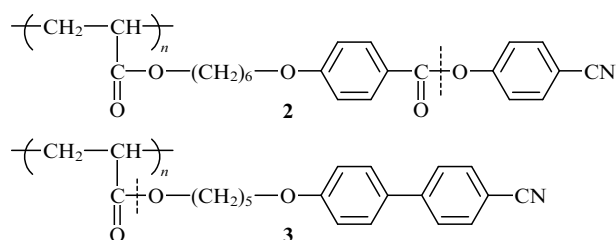


Рис. 7. Фазовая диаграмма ЖК-иономеров **1-K(x)**, содержащих ионы калия.⁴⁵

Здесь и далее I — изотропный расплав, S — смектическая фаза, G — стеклообразное состояние.

[‡] Здесь и далее в обозначении иономера через дефис указан тип противоиона, а в скобках приведено его содержание в мол.%.

Другой подход к синтезу иономеров заключался в частичном щелочном гидролизе боковых фрагментов гребнеобразных ЖК-полимеров **2** и **3**, что также приводит к возникновению заряженных групп.⁴⁶ Для контроля степени гидролиза был использован метод ЯМР ¹H, позволивший установить селективность расщепления боковых групп ЖК-полимеров **2** и **3** (штриховой линией показано место преимущественного гидролитического расщепления мезогенных групп под действием щелочи). Для полимера **3** заряженные группы возникали в непосредственной близости от основной цепи, тогда как для полимера **2** такие группы удалены от нее.



В отличие от рассмотренных выше ЖК-иономеров **1-К**, повышение содержания ионов натрия в продуктах гидролиза полимеров **2** и **3** сопровождалось не только снижением термостабильности жидкокристаллической фазы, но и заметным уменьшением температуры стеклования. По-видимому, гидролиз объемных боковых заместителей способствовал повышению кинетической гибкости основной полимерной цепи,⁴⁶ приводящей к понижению T_g . Помимо этого существенное влияние на температуру стеклования могли оказывать и сохраняющиеся в процессе гидролиза молекулы воды, которые играли роль пластификатора для ионных агрегатов и, соответственно, повышали подвижность полимерных цепей.¹⁷

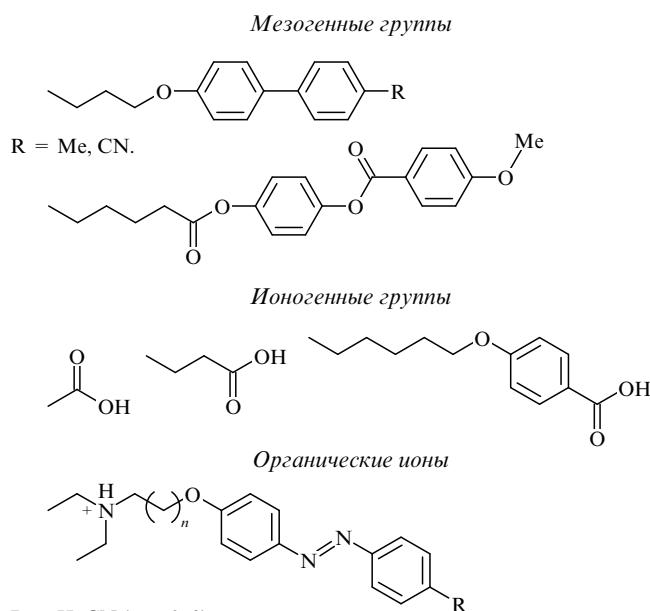
На основании полученных результатов Жао с соавт. пришел к следующему выводу о характере влияния ионных агрегатов на формирование мезофазы в гребнеобразных ЖК-иономерах. В соответствии с рассмотренной выше моделью Айзенберга они предположили, что подвижность мезогенных групп в гребнеобразных макромолекулах, несмотря на присутствие гибких спейсеров, существенно зависит от конформационных возможностей основной цепи. Ограничения подвижности цепей, участвующих в образовании мультиплетов, вызывают нарушения упаковки боковых мезогенных групп, вследствие чего ЖК-фаза иономеров с ростом концентрации ионов металла становится менее стабильной и ее переход в изотропный расплав наблюдается при более низкой температуре по сравнению с незаряженным полимером.⁴⁶ И хотя такое объяснение влияния ионных агрегатов на фазовое состояние ЖК-иономеров не бесспорно, оно основывается на общепринятых представлениях из области физикохимии статистических иономеров,¹⁷ а также, несомненно, обладает предсказательной силой. Это позволяет использовать модель Жао для интерпретации новых экспериментальных данных.

Недостатком рассмотренных методов синтеза ЖК-иономеров является возможность гидролитического расщепления связей в различных положениях боковой группы с образованием продуктов, в которых заряженные группы удалены от основной полимерной цепи на разные расстояния. Исследование подобных соединений не выявили влияния положения ионогенных групп на физико-химические свойства полимерной фазы. Кроме того, следует отметить необходимость очистки полимерной матрицы от низкомолекулярных побочных продуктов и невозможность использования метода гидролиза для введения ионов переходных и редкоземельных металлов, что существенно ограничивает круг объектов

исследования. Обменная реакция с участием щелочи⁴⁶ также представляется не совсем удачной, поскольку сильное основание способствует протеканию побочных реакций, а выделяющиеся молекулы воды, играя роль полярного пластификатора, тем самым могут изменять физико-химические свойства синтезируемых ЖК-иономеров.

Близкие по структуре полимерные системы в последние годы исследуются сотрудниками кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ, Института высокомолекулярных соединений РАН и Института физики Санкт-Петербургского государственного университета. В работах российских авторов было впервые выполнено комплексное изучение зависимости фазовых характеристик и структуры ЖК-иономеров от строения исходных функционализированных ЖК-сополимеров (химической природы мезогенных групп, длины алифатического спейсера, концентрации функциональных карбоксильных групп), а также от концентрации и заряда (валентности) ионов металла.

Следует отметить, что в исследованных иономерах наряду с разделенными и(или) контактными ионными парами всегда присутствовала определенная доля неионизированных карбоксильных групп.



R = H, CN ($n = 3, 9$),

$H_3N^+-(CH_2)_n-Me$ ($n = 9, 17$);

противоионы — Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Для синтеза гребнеобразных ЖК-иономеров авторы работ^{56, 58, 67} использовали оригинальную двухстадийную методику. Первая стадия заключалась в радикальной сополимеризации двух мономеров (например, акрилового или метакрилового ряда), в одном из которых присутствовал мезогенный заместитель (жесткий анизометричный фрагмент), а в другом — функциональный заместитель, содержащий одну или несколько ионогенных групп. Полученные таким образом функционализированные ЖК-сополимеры **4–10** (табл. 1) на второй стадии вводили в обменную реакцию функциональных карбоксильных групп с ацетатами или ацетилацетонатами металлов либо с органическими производными аминов. Так, металлсодержащие ЖК-иономеры получали^{56, 58} добавлением разбавленного раствора ацетата ($M(OAc)_n$) либо ацетилацетоната ($M(acac)_n$) в EtOH или ТГФ к разбавленному раствору функционализованного ЖК-сополимера в абсолютном ТГФ с последующим перемешиванием смеси в течение нескольких часов и удалением низкомолекулярных продуктов реакции в вакууме. Данная методика

Таблица 1. Статистические ЖК-сополимеры, исследованные в работах ^{56–65}.

Химическая формула сополимера	Соединение	x, мол. %	Степень полимеризации	Фазовые переходы (см. ^a)
$\left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_{100-x} \left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_x$ $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\left(\text{C}_4 \right)_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	4a	27	100	G 41 N 112 I
	4b	28	59	G 39 N 101 I
	4c	30	45	G 38 N 92 I
	4d	31	25	G 32 N 76 I
	4e	9	31	G 42 N 103 I
	4f	18	41	G 43 N 105 I
$\left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_{100-x} \left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_x$ $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\left(\text{C}_6 \right)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	5	30	45	G 40 SmA 109 I
$\left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_{100-x} \left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_x$ $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\left(\text{C}_4 \right)_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	6	21	24	G 34 N 64 I
$\left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_{100-x} \left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_x$ $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\left(\text{C}_5 \right)_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OMe}$	7	28	14	G 18 N 95 I
$\left(\text{Me}-\text{C}-\text{CH}_2 \right)_{100-x} \left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_x$ $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\left(\text{C}_{10} \right)_{10}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	8	40	51	G 39 SmA 135 I
$\left(\text{CH}_2-\text{CH} \right)_{100-x} \left(\text{CH}_2-\text{CH} \right)_x$ $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\left(\text{C}_4 \right)_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	9	10–39 45–60		N ^b SmB ^b
$\left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_{100-x} \left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_x$ $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\left(\text{C}_4 \right)_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OMe}$	10	44	55	S 144 I

^a N — нематик; SmA, SmB — типы смектиков; числа — температуры переходов, °C.

обладает рядом преимуществ перед рассмотренным выше методом щелочного гидролиза сложноэфирных связей, поскольку в реакцию с солями слабых кислот способны вступать только функциональные карбоксильные группы (доля которых задается на стадии синтеза ЖК-сополимеров), и указанным способом можно ввести различные ионы металлов M^{n+} . Выделяющиеся в ходе реакции уксусная кислота или ацетилацетон не приводят к гидролитическому расщеплению боковых мезогенных групп, что подтверждается отсутствием в реакционной смеси продуктов гидролиза. Обменная реакция характеризуется высокой конверсией. Об этом свидетельствует отсутствие непрореагировавшей соли в

полимерной матрице после отжига полимера, подтвержденное данными поляризационной оптической микроскопии и рентгеновского рассеяния.

Таким образом, используя предложенный метод синтеза, можно вводить в макромолекулы гребнеобразных ЖК-сополимеров контролируемое количество ионов металла без разрушения боковых мезогенных групп. Контроль образования заряженных групп в макромолекулах (обычно с помощью метода ИК-спектроскопии ^{56,67}) позволяет установить тип координации карбоксилат-ионов с ионами металла по частотам валентных колебаний ν_{COO^-} . В случае карбоксилатных комплексов солей металлов низкомолекулярных

одноосновных жирных кислот⁶⁸ монодентатной координации соответствуют частоты валентных колебаний $\nu_a = 1600-1630$ и $\nu_s = 1350-1380$ см^{-1} ; разность частот $\Delta = \nu_a - \nu_s$ в этом случае составляет 230–300 см^{-1} . При бидентатной хелатной координации иона M^{n+} полосы поглощения ν_a и ν_s существенно сближаются (до 1500–1530 и 1440–1470 см^{-1} соответственно).

В частности, протекание обменной реакции между ионным ЖК-сополимером **4a** и ацетатом натрия сопровождается появлением полосы поглощения карбоксилат-иона при 1578 см^{-1} , интенсивность которой возрастает с повышением концентрации металла (рис. 8,а). На образование карбоксилат-ионов также указывает уменьшение интенсивности низкочастотного и высокочастотного крыльев сложной полосы $\nu_{C=O}$ (1770–1690 см^{-1}), соответствующей свободным (1740 см^{-1}) и связанным (1703 см^{-1}) водородными связями карбоксильным группам исходного ЖК-полимера **4a**.^{56,67} Для ЖК-иономеров **5-Rb** и **5-Na**, содержащих фрагменты алкоксибензойной кислоты, низкая разность частот $\Delta = \nu_a - \nu_s$ (46–53 см^{-1}) указывает на бидентантную хелатную координацию. При этом полосы антисимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксилат-ионов для **5-Rb** смещены в высокочастотную область (на 34 см^{-1}) по сравнению с частотами иономеров, содержащих ионы лития (рис. 8,б).

Для металлсодержащих гребнеобразных ЖК-иономеров, синтезированных авторами данного обзора по указанной методике, были исследованы основные закономерности фазового поведения, структурных и физико-химических характеристик. Кривые дифференциальной сканирующей

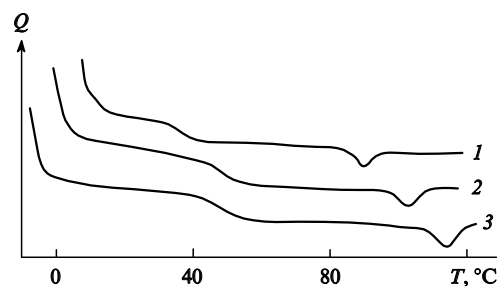


Рис. 9. Кривые ДСК жидкокристаллического сополимера **4c** (1), иономеров **4c-Na**(5%) (2) и **4c-Na**(10%) (3).⁵⁷

калориметрии (ДСК) жидкокристаллических сополимера **4c** и полученных из него иономеров **4c-Na** с различным содержанием ионов натрия представлены на рис. 9. На этих кривых хорошо видны характерные переходы, соответствующие температурам стеклования, и эндотермические пики, соответствующие температуре просветления, т.е. переходу ЖК-фазы в изотропный расплав. Введение ионов щелочного металла в полимерную матрицу приводит к заметному расширению температурного интервала существования мезофазы. Так, теплота перехода в изотропную фазу (ΔH) исходного ЖК-сополимера (1–1.5 $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$) характерна для нематической мезофазы, что согласуется с данными метода поляризационной микроскопии (рис. 10,а). В то же время для иономеров зарегистрированы более высокие значения $\Delta H = 1.5-2.5$ $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, указывающие на изменение их структуры с ростом концентрации металла.

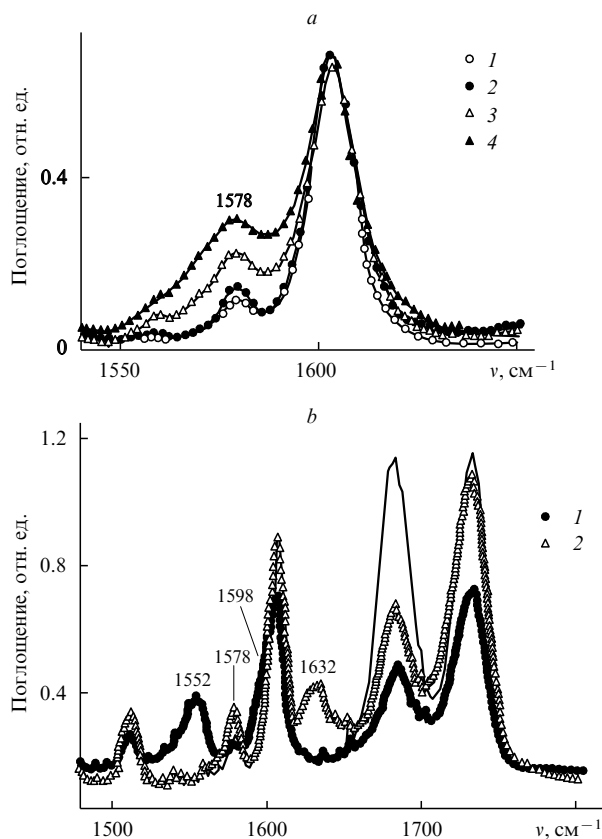


Рис. 8. ИК-Спектры ЖК-сополимеров **4a** (а) и **5** (б) и соответствующих иономеров.

а: 1 — **4a**, 2 — **4a-Na**(4%), 3 — **4a-Na**(10%), 4 — **4a-Na**(20%);

б: сплошная линия — **5**, 1 — **5-Li**, 2 — **5-Rb**.⁶⁷

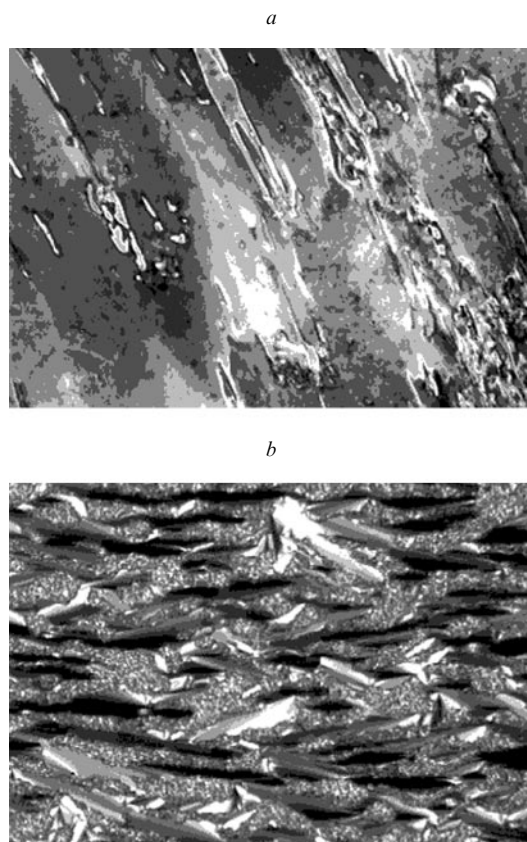


Рис. 10. Характерные оптические текстуры ЖК-иономеров на основе сополимера **4**.⁵⁷

Текстура: а — мраморная, б — вверная; увеличение 200.

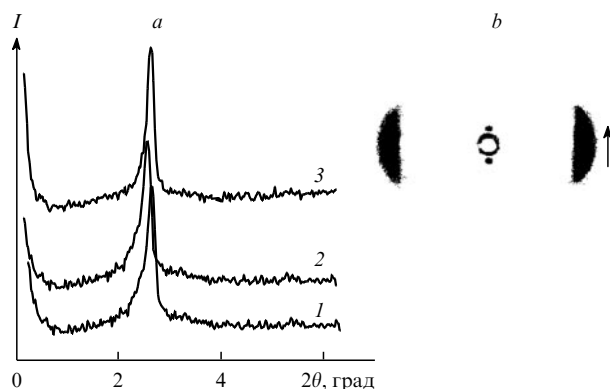


Рис. 11. Рентгеновские дифрактограммы ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение) ЖК-иономеров **4-Na**, содержащих 1.2 (1), 5.0 (2) и 10.1 (3) мол.% ионов натрия, в области малых углов рассеяния (a) и 2D-рентгенограмма ЖК-иономера **4-Na** (2.3%), ориентированного в магнитном поле (b).⁵⁷ Стрелкой указано направление магнитного поля.

Жидкокристаллическая фаза иономеров **4-Na** имеет веерную текстуру (рис. 10,b); на ее дифрактограммах в области малых углов рассеяния появляется интенсивный максимум, соответствующий периоду $d_1 = 34.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$ (рис. 11). Сопоставление этих данных с рассчитанной длиной мезогенной группы ($\sim 18 \text{ \AA}$) позволяет предположить в **4-Na** слоистую упаковку полимерных цепей с частичным перекрытием боковых групп.^{56, 58} На 2D-рентгенограмме ориентированного образца хорошо видно расщепление диффузного широкоугольного и малоугольного рефлексов во взаимно перпендикулярных направлениях. Подобный характер рентгенограммы указывает на ориентацию мезогенных групп полимера по направлению магнитного поля и позволяет однозначно идентифицировать ЖК-фазу как смектик A (SmA).

Фазовые диаграммы иономеров **4-Na**, различающихся степенью полимеризации P_w и содержанием карбоксильных групп в исходном сополимере, представлены на рис. 12. При построении типичных фазовых диаграмм иономеров на основе фракций ЖК-сополимера **4a–d** с близким содержанием карбоксильных групп, но различной молекулярной массой (ММ) (рис. 12,a) были выявлены следующие закономерности.⁵⁶ Во-первых, замещение протонов функциональных карбоксильных групп ионами Na^+ приводило к увеличению температурного интервала существования мезофазы[§]

$$\Delta T = T_c - T_g.$$

Во-вторых, с увеличением концентрации ионов натрия наблюдался практически линейный рост температуры просветления, в то время как температура стеклования несколько повышалась в интервале концентраций Na^+ 2–5 мол.%, а далее оставалась неизменной. В-третьих, введение ионов металла в состав полимерной матрицы приводило к изменению фазового состояния полимера: начиная с 1.2 мол.% Na^+ , помимо нематической, появлялась фаза SmA. Общий характер фазового поведения ЖК-иономеров **4-Na** почти не зависел от ММ, тогда как температуры просветления различных фракций при изменении P_w варьировались достаточно ощутимо (рис. 13).

§ Температуры просветления T_c и стеклования T_g соответственно определяют верхнюю и нижнюю границы существования мезофазы в ЖК-полимерах.

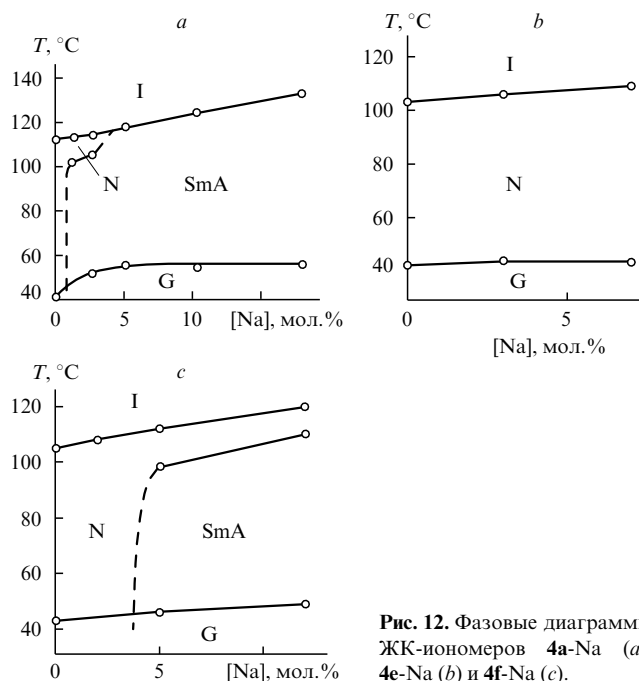


Рис. 12. Фазовые диаграммы ЖК-иономеров **4a-Na** (a), **4e-Na** (b) и **4f-Na** (c).

Необходимо обратить внимание на исключительно низкую концентрацию заряженных групп, индуцирующих смектическую фазу. Для ЖК-иономеров **4a–d-Na** переход от нематической к смектической мезофазе наблюдается при близком содержании ионов натрия (< 1.2 мол.%). Тем не менее даже для сополимеров одинакового состава количество заряженных групп, приходящихся на макромолекулу, различно ввиду низкой степени полимеризации сополимеров и малой концентрации ионов металла. Так, в иономере **4-Na**(2%) сополимера **4a** (степень полимеризации 100) на одну полимерную цепь в среднем приходится 2 иона натрия, тогда как в **4e-Na**(2%) с $P_w = 45$ это же число ионов приходится на две полимерные цепи, а в **4d-Na**(2%) ($P_w = 25$) — на четыре. Таким образом, в последнем иономере на один ион Na^+ приходится две полимерные цепи, т.е. половина всех цепей вообще не содержит заряженных групп. Между тем, даже столь малого количества заряженных групп достаточно для изменения фазового поведения иономеров и образования слоистой упаковки боковых мезогенных фрагментов. Это наблюдение сыграло существенную роль в развитии модельных представлений о структурной организации ЖК-иономеров, обсуждаемых ниже.

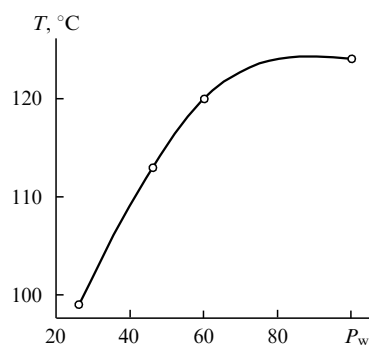


Рис. 13. Влияние степени полимеризации ЖК-иономеров **4-Na**(10%) на температуры фазового перехода жидкий кристалл – изотропный расплав.^{56, 57}

Как показано выше (см. раздел II), современная теория расплавов статистических линейных иономеров постулирует образование ионных агрегатов (мультиплетов, кластеров) из заряженных групп в неполярной полимерной матрице.^{16, 17} В первом приближении эти агрегаты можно рассматривать как узлы нековалентной сшивки основных полимерных цепей. Авторы предположили, что именно зарядовые мультиплеты могут оказывать структурирующее воздействие на макромолекулярную систему, в результате которого расширяется температурный интервал существования ЖК-фаз и появляется смектическая фаза.⁵⁶

Образование смектических мезофаз в гребнеобразных ЖК-полимерах часто приписывают микрофазовому разделению полимерных цепей и боковых мезогенных фрагментов.^{3, 5} Механизм формирования смектической (ламелярной) упаковки боковых мезогенных групп, предложенный в исследовании⁵⁷, основан на образовании небольшого количества простейших мультиплетов (квадруплетов), состоящих из двух ионных пар. Фиксация двух полимерных цепей вследствие образования квадруплета приводит к уменьшению энтропии макромолекул и облегчает взаимодействие следующих ионных пар с образованием новой ионной сшивки. Вследствие низких степеней полимеризации (не более 100) макромолекулы ЖК-иономеров включают лишь несколько сегментов Куна.⁶⁹ Поэтому появление даже незначительного числа межцепных ионных сшивок должно приводить к существенному обеднению конформационного набора и выпрямлению основных цепей ЖК-иономеров (поскольку число сегментов между точками ионного связывания недостаточно велико для образования изгиба или петли). Теоретически обосновано⁷⁰ и экспериментально доказано,⁷¹ что полимерные цепи линейных иономеров в окрестности мультиплета сильно вытянуты, а их среднеквадратичный радиус инерции в расплаве больше, чем у неионизированного сополимера. За счет выпрямления полимерных цепей понижается трансляционная подвижность боковых мезогенных групп, что, очевидно, способствует переходу от нематической мезофазы к смектической.

На рис. 14 представлена схема молекулярной организации ЖК-иономеров в смектической мезофазе. Видно, что упаковка макромолекул имеет характер «слоеного пирога», в котором чередуются слои, образуемые неполярными (гидрофобными) мезогенными группами и основными полимерными цепями, несущими ионные пары и функциональные карбоксильные группы. Логично предположить, что повышение полярности основных полимерных цепей в результате наличия карбоксильных и появления заряженных групп будет стабилизировать слоистую структуру, т.е. способствовать расширению температурного интервала существования смектической мезофазы.

На образование мультиплетов косвенно указывает уменьшение растворимости иономеров в органических растворителях, а также рост температур стеклования (см. рис. 12), свидетельствующий о повышении жесткости полимерных цепей. Из фазовых диаграмм видно, что наиболее сильно температура стеклования изменяется в достаточно узком интервале составов, достигает максимального значения при 5 мол.% Na^+ , а затем выходит на плато. По-видимому, это означает, что при высоком содержании заряженных групп в полимерной матрице среднее расстояние между отдельными ионными сшивками полимерных цепей становится меньше, чем длина сегмента Куна.

Размеры и структура мультиплетов, определяющих фазовое состояние ЖК-иономеров, должны зависеть от химической природы атомов металла. На рис. 15,а представлена фазовая диаграмма ЖК-иономеров **4c-Rb**, содержащих ионы Rb^+ , радиус которых больше, чем радиус Na^+ , а на рис. 15,б — зависимости температуры просветления от кон-

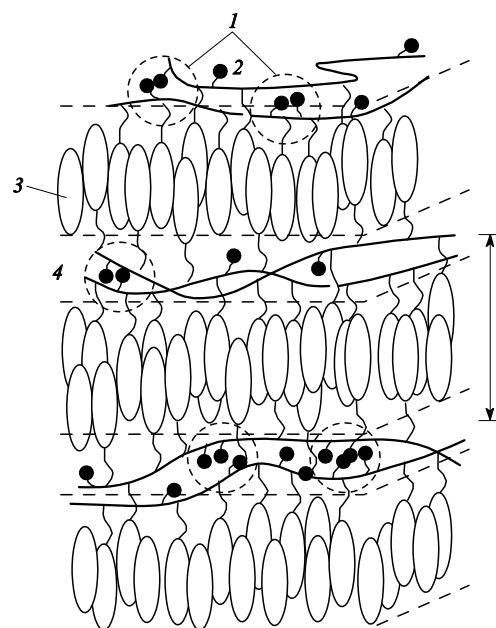


Рис. 14. Модель строения смектического иономера.

1 — мультиплеты, 2 — отдельные ионсодержащие группы, 3 — область агрегирования мезогенных групп в смектическом слое, 4 — область агрегирования полимерных цепей и ионсодержащих групп в межслоевом пространстве; d — толщина смектического слоя.

центрации катиона щелочного металла для родственных иономеров **4c-Rb** и **4c-Na**.

При сравнении фазовых диаграмм, приведенных на рис. 12,а и 15,а, видно, что фазовое поведение ЖК-иономеров с катионами Rb^+ подчиняется тем же закономерностям, что и поведение иономеров с Na^+ . В то же время нельзя не заметить, что температуры просветления иономеров с Na^+ несколько выше, чем у их Rb^+ -аналогов (рис. 15,б). Также следует обратить внимание на более высокую концентрацию рубидия, требуемую для индукции смектической фазы. Данный экспериментальный результат, по нашему мнению, может служить дополнительным подтверждением формирования ионных агрегатов в ЖК-иономерах.⁵⁸

Роль состава сополимера. Рассмотренные выше результаты и модельные представления не в полной мере объяс-

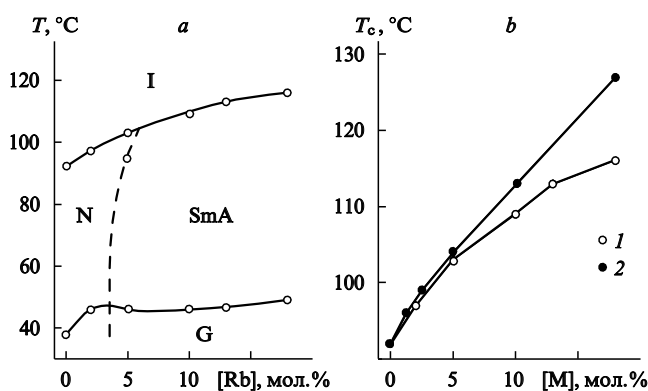


Рис. 15. Фазовая диаграмма ЖК-иономеров **4c-Rb** (а) и зависимости температуры просветления T_c иономеров **4c-Na** и **4c-Rb** от содержания металла (б).⁵⁸

Металл (M): 1 — Rb, 2 — Na.

няют необычайно низкую долю ионов металла, способствующую индукции смектической мезофазы в ЖК-иономерах **4-Na**. Учитывая литературные данные для родственных гребнеобразных ЖК-иономеров,^{45,46} интересно сравнить характер фазового поведения для иономеров с различными боковыми группами либо отличающихся соотношением функциональных (ионогенных) и мезогенных фрагментов.

Влияние состава и молекулярной архитектуры исходных ЖК-сополимеров на фазовое поведение получаемых из них иономеров рассмотрено на примере сополимеров **4e-f** с меньшим, чем у **4a-d**, исходным содержанием карбоксильных групп (см. рис. 12, *b,c*).⁵⁶ Как видно из этих фазовых диаграмм, рост температуры просветления с увеличением содержания ионов металла становится менее выраженным (особенно для **4e-Na**), тогда как индукция смектической мезофазы для **4f-Na** требует более высокой концентрации Na^+ , а иомеры **4e-Na** сохраняют исходную нематическую фазу во всем исследованном интервале концентраций. Таким образом, при снижении общего количества функциональных карбоксильных групп в исходных ЖК-сополимерах **4a-f** эффект от введения ионов металла заметно ослабляется, что согласуется с представлениями о микросегрегации в гребнеобразных полимерных системах (см. рис. 14).

Из зависимости фазового состояния ЖК-сополимеров **4** от содержания в них звеньев акриловой кислоты (рис. 16) видно, что сополимеры, содержащие 30 мол.% карбоксильных групп, находятся вблизи области возникновения смектической мезофазы. Это означает, что для образования слоевого порядка достаточно лишь небольшого повышения полярности их цепей за счет введения дополнительных карбоксильных или ионсодержащих групп. Именно такой эффект достигается при замене малой доли протонов карбоксильных групп на ионы щелочных металлов. В то же время цепи ЖК-сополимеров с низким содержанием кислотных групп обладают меньшей тенденцией к микрофазовой сегрегации, и для индукции смектической фазы требуется ввести в состав их макромолекул существенно больше заряженных групп.

Необходимо отметить, что рассмотрение фазового поведения ЖК-иономеров в рамках современной теории иономеров и его интерпретация на основе представлений о микрофазовом сегрегировании непротиворечиво дополняют друг друга. Безусловно, концепция микрофазового разделения носит более общий характер, поскольку она применима к широкому классу полимерных систем, содержащих химически разнородные структурные единицы. В то же время модельные представления, развитые в области физикохимии иономеров, показывают, каким образом общие закономер-

ности микрофазового разделения выполняются для ионсодержащих макромолекул.

Рассмотренная модель позволяет дать наглядную интерпретацию факта повышения температуры просветления ЖК-иономеров с увеличением содержания в них ионов металла. Действительно, для термического разрушения порядка в ЖК-фазе, порождаемого локализацией мезогенных групп и основных полимерных цепей в отдельных слоях, требуется не только преодолеть латеральные взаимодействия между мезогенными группами, но и разрушить межслоевую прослойку из основных цепей и мультиплетов. Усилением этого дополнительного структурообразующего фактора с ростом концентрации ионов металла можно объяснить наблюдаемую зависимость.

Роль длины боковых цепей. Из современной теории иономеров¹⁷ и результатов ряда экспериментальных работ^{43,44} следует, что при удалении заряженных групп от основной полимерной цепи возможно более эффективное образование ионных агрегатов в связи с меньшими стерическими затруднениями. Для изучения влияния данного эффекта на фазовое поведение ЖК-иономеров были исследованы сополимеры,⁶⁷ в которых функциональные группы отделены от основной цепи гибкими метиленовыми спейсерами $(\text{CH}_2)_n$.

Фазовая диаграмма ЖК-иономеров **6-Na**, в которых заряженные карбоксильные группы удалены от основной полимерной цепи на два метиленовых звена, представлена на рис. 17, *a*. С увеличением доли заряженных групп в полимерной матрице наблюдается небольшой рост температуры просветления. В то же время во всем изученном интервале концентраций Na^+ эти иомеры образуют только нематическую фазу, что подтверждается данными методов поляризационной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния.

Таким образом, в отличие от **4-Na** и **4-Rb**, в которых функциональные карбоксильные группы связаны непосредственно с основными полимерными цепями, в иономере **6-Na** с удаленной ионогенной группой не происходит индукции смектической мезофазы с увеличением концентрации заряженных групп в полимерной матрице. Различный характер влияния ионов металла на фазовое поведение ЖК-иономеров схематически представлен на рис. 18 как «область влияния» мультиплетов на окружающую полимерную мат-

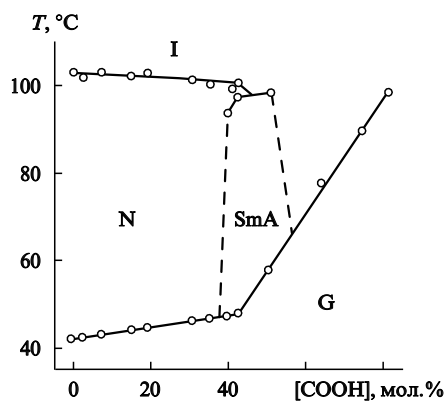


Рис. 16. Фазовая диаграмма сополимеров **4**, содержащих различную долю звеньев акриловой кислоты.⁵⁹

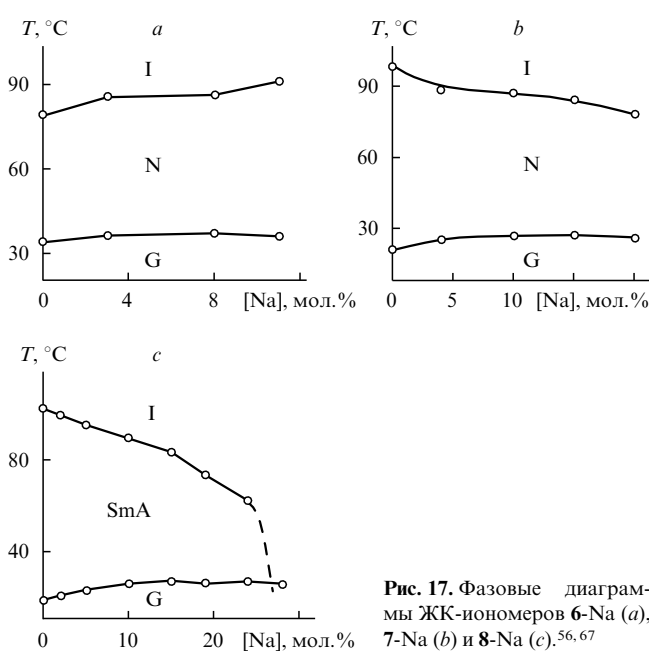


Рис. 17. Фазовые диаграммы ЖК-иономеров **6-Na** (*a*), **7-Na** (*b*) и **8-Na** (*c*).^{56,67}

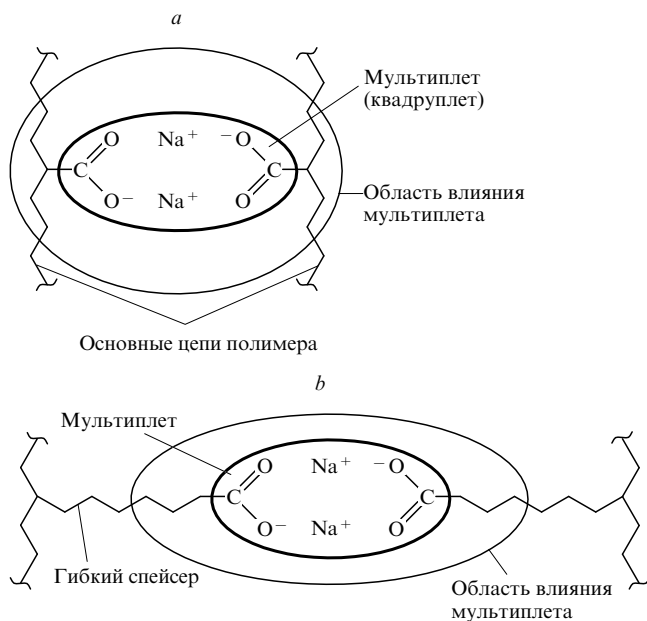


Рис. 18. Схематическое представление влияния ионных мультиплетов на окружающую полимерную матрицу.⁶⁷

а — функциональные группы непосредственно связаны с основными цепями, б — заряженные группы удалены от основных цепей.

рицу. Видно, что в случае иономеров 4-Na и 4-Rb мультиплеты образуются в непосредственной близости от основных полимерных цепей и, соответственно, в наибольшей степени способны понизить их энтропию, уменьшая набор доступных конформаций. В то же время для иономеров с удаленными заряженными фрагментами (6-Na) подобное влияние ослаблено из-за наличия гибких спейсеров между мультиплетом и основной цепью.

Обсуждаемые закономерности должны проявляться еще сильнее при увеличении расстояния между заряженными карбоксильными фрагментами и основной полимерной цепью. Так, для ЖК-иономеров 7-Na с длинным спейсером (CH₂)₆ при увеличении концентрации ионов натрия наблюдается снижение температуры просветления, а во всем исследованном интервале составов сохраняется лишь исходная нематическая фаза (рис. 17,б). Таким образом, в рассмотренных иономеров образующиеся ионные агрегаты играют дестабилизирующую роль и приводят к разупорядочению мезофазы. Вывод о дестабилизирующем влиянии заряженных групп, удаленных от основной цепи, на упорядочение боковых мезогенных групп в гребнеобразных ЖК-иономеров был сделан также ранее в работе⁴⁶.

Указанный эффект интересно проверить на сополимерах, изначально имеющих не нематический, а смектический тип упорядочения боковых мезогенных групп. Как видно из рис. 17,с, для ЖК-иономеров 8-Na в интервале концентраций Na⁺ 0–25 мол.% сохраняется смектическая мезофаза, однако повышение содержания ионов металла в полимерной матрице приводит к понижению температуры просветления и разрушению жидкокристаллического состояния.⁵⁶

Таким образом, удаляя заряженные группы от основной полимерной цепи, можно эффективно воздействовать на температурный интервал существования мезофазы в ЖК-иономеров. По мере удлинения гибкой развязки между заряженными карбоксилат-ионами и основной цепью тенденция к образованию смектических фаз ослабляется и наблюдается понижение температуры просветления с увеличением концентрации заряженных групп в полимерной матрице.

Следовательно, основными параметрами, отвечающими за формирование ионных агрегатов и их влияние на фазовое состояние иономеров, являются не только состав полимерной матрицы, химическая природа металла и концентрация его ионов, но и расстояние между функциональной ионогенной группой и основной полимерной цепью. Ниже будет показано, что указанные закономерности строения и свойств ЖК-иономеров с щелочными металлами в основном справедливы и для более сложных систем, содержащих многозарядные ионы.

б. Жидкокристаллические иономеры с кальцием

Для ЖК-иономеров 4b-Ca с повышением содержания ионов Ca²⁺ до 3 мол.% наблюдается рост температур плавления ЖК-фазы⁶⁰ (рис. 19,а). По данным спектроскопии ЯМР ¹H твердого тела внедрение Ca²⁺ в состав макромолекул 4b не только не мешает ориентации их боковых мезогенных групп в магнитном поле, но и сопровождается некоторым увеличением параметра ориентационного порядка ЖК-иономеров 4b-Ca(3%). Эти данные подтверждают структурирующее влияние ионов Ca²⁺ на полимерную матрицу по механизму ионной ассоциации и микрофазовой сегрегации, рассмотренному выше на примере ЖК-иономеров с щелочными металлами. Однако в отличие от иономеров с Na⁺ дальнейшее повышение концентрации ионов Ca²⁺ (> 3 мол.%) не приводит к повышению температуры просветления: она достигает постоянного значения и далее не изменяется.

Указанная особенность фазового поведения иономеров с Ca²⁺ объясняется более высокой координирующей способностью двухзарядных ионов по сравнению с катионами щелочных металлов.⁶⁰ По данным метода динамического светорассеяния обмен протонов полимера на однозарядные ионы (Na⁺, Rb⁺) в разбавленном растворе не приводит к агрегации макромолекул, существующих в виде изолированных клубков, и мультиплеты образуются только после удаления растворителя в результате сближения ионных пар. В случае более сильно координирующих многозарядных ионов возможно сближение полимерных цепей уже на стадии синтеза иономеров с образованием солевых ионных шнуров (рис. 19,б) либо более сложных агрегатов (рис. 19,с). Увеличение молекулярной массы таких иономеров в растворе действительно было обнаружено методами гель-проникающей хроматографии и светорассеяния. В ходе удаления растворителя агрегаты, возникшие на стадии ионного обмена, могут приводить к стерически невыгодному расположению макромолекул и вызывать дефекты в упаковке боковых мезогенных фрагментов, тем самым дестабилизируя образующуюся мезофазу. Взаимная компенсация стабилизирующего вклада ионных агрегатов (за счет механизмов микрофазового разделения и ужесточения цепей), с одной стороны, и увеличения числа дефектов — с другой, соответствует выходу на плато температуры просветления иономеров с катионами Ca²⁺ (см. рис. 19,а).

в. Жидкокристаллические иономеры с переходными металлами

Температурные зависимости для жидкокристаллических иономеров с двухзарядными ионами переходных металлов (рис. 20) в целом аналогичны закономерностям, установленным для Ca²⁺-иономеров.⁶⁰ В то же время при концентрации ионов M²⁺ (M = Co, Ni или Cu) ~12 мол.%, по данным оптической поляризационной микроскопии и микрокалориметрии наблюдается разрушение жидкокристаллической фазы. Последнее обстоятельство, вероятно, вызвано образованием координационных связей атома M с атомами кислорода и концевыми CN-группами в мезогенных фраг-

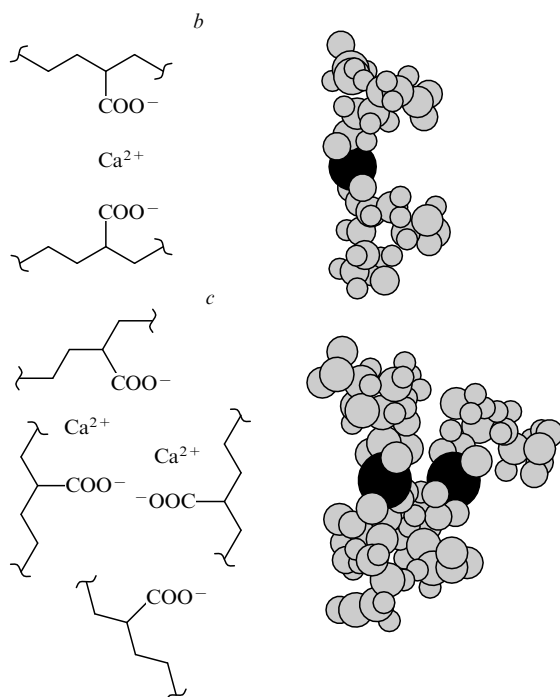
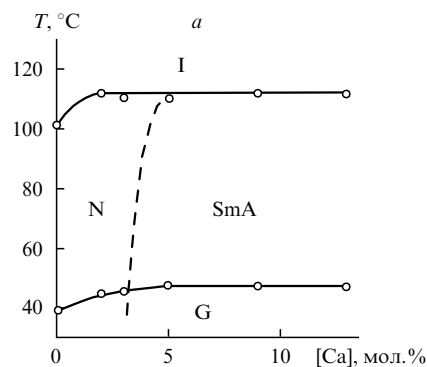


Рис. 19. Фазовая диаграмма ЖК-иономеров **4b**-Ca (a), модели ионной сшивки (b) и простейшего мультиплета (c) в ЖК-иономерах с ионами кальция.⁶⁰

ментах сополимера. Тенденция к достижению ионами Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} координационных чисел 4–6 подтверждается УФ-спектрами пленок и растворов соответствующих иономеров.

Прочные координационные связи переходных металлов с полимерной матрицей могут привести к существенному росту ее дефектности и возникновению стерических напряжений. Если формирование ионной сшивки с участием Ca^{2+} приводит к фиксации двух групп COO^- (и, следовательно, связанных с ними полимерных цепей), то каждый атом переходного металла может дополнительно связываться еще с несколькими соседними мезогенными группами. При достаточно высокой концентрации ионов переходного металла (в исследованных нами соединениях, начиная с 10–15 мол.%) возрастающая дефектность мезофазы приводит к ее полному разупорядочению.^{61–64}

Важную экспериментальную информацию о надмолекулярной организации гребнеобразных ЖК-иономеров, состоянии заряженных групп в них и влиянии этих групп на окружающую полимерную матрицу дают исследования магнитных свойств соответствующих производных с ионами Cu^{2+} .

Как известно, энергия обменного взаимодействия между отдельными атомами металла в ферромагнетиках и анти-

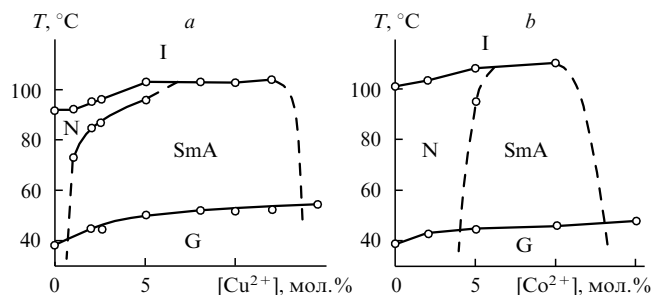


Рис. 20. Фазовые диаграммы ЖК-иономеров с переходными металлами **4c**-Cu (a), **4b**-Co (b).^{61–63}

ферромагнетиках сопоставима с тепловой энергией, что порождает кооперативные магнитные явления.^{72,73} (В случае ферромагнетиков магнитные моменты атомов параллельны, а у антиферромагнетиков антипараллельны и компенсируют друг друга.) Мерой степени корреляции атомных магнитных моментов служит обменный параметр J . Заметим, что изолированные атомы переходных металлов (например, в разбавленном растворе) не участвуют в обменных взаимодействиях и, следовательно, не могут вызывать кооперативных магнитных явлений.

Изучение магнитных свойств ЖК-иономеров представляет несомненный интерес, так как дает возможность ответить на вопрос о том, в каком спиновом состоянии находятся их атомы металла. При описании магнитных свойств веществ используют несколько основных моделей взаимодействующих атомов металла.⁷³ Простейшая модель димеров учитывает магнитный обмен между двумя атомами металла, более сложная одномерная модель рассматривает бесконечные цепочки взаимодействующих частиц.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости ЖК-иономеров **4c**-Cu в диапазоне температур 4.2–300 К (рис. 21) показали отсутствие максимума и низкие значения магнитного момента при комнатной температуре, характерные для антиферромагнетиков. Экспериментальные значения магнитной восприимчивости были аппроксимированы в рамках модели димеров и 1D-модели Гейзенберга.

Анализ полученных аппроксимированных параметров (табл. 2) показал, что ЖК-иомеры **4c**-Cu с содержанием атомов меди 2.5–9.9 мол.% являются антиферромагнетиками с высокой константой обменного взаимодействия. В интервале содержания Cu^{2+} от 5.0 до 9.9 мол.% для описания зависимости магнитной восприимчивости иономеров

Таблица 2. Результаты аппроксимации данных по магнитной восприимчивости ЖК-иономеров **4c**-Cu в соответствии с 1D-моделью Гейзенберга и моделью димеров.⁶²

Иономер	Модель	σ^2	$-J, \text{см}^{-1}$	$C_m, \%$	$C_j, \%$	$-\theta, \text{К}$
4c -Cu(9.9%)	1D	0.8	178	3.6	96.4	2.9
	Димеров	28.0	349	15.3	84.7	26.0
4c -Cu(5.0%)	1D	0.9	148	5.3	94.7	5.0
	Димеров	20.5	265	12.7	87.3	16.3
4c -Cu(2.5%)	1D	1.5	116	4.7	95.3	4.1
	Димеров	1.8	264	22.2	77.8	–28.0

Примечание. Использованы следующие обозначения: σ^2 — среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от модели димеров и 1D-модели Гейзенберга; J — параметр магнитного обмена; C_m и C_j — концентрации изолированных и магнитно-связанных ионов меди; θ — константа Кюри – Вейса.

Таблица 3. Данные по составу и температурам фазовых переходов для гребнеобразных ферроценсодержащих ЖК-полимеров, полученные методом ЯМР ^1H (см.⁵⁴).

Поли- мер	у, мол. %	Фазовые переходы	
		восстановленная форма	окисленная форма ^a
11a	4.3	G 28 SmA 82 N 108 I	G 32 SmA 84 N ^b (ClO ₄ ⁻)
11a	9.5	G 26 SmA 66 N 96 I	G 36 SmA 97 N I ^b (ClO ₄ ⁻)
11a	13.2	G 32 SmA 67 N 100 I	G 35 SmA 74 N 106 I (SO ₄ ²⁻)
11b	2.7	G 28 SmA 85 N 110 I	G 32 SmA 87 N 105 I (SO ₄ ²⁻)
11b	4.4	G 35 SmA 75 N 98 I	G 29 SmA 81 N 100 I (SO ₄ ²⁻)
11c	2.3	G 30 N 115 I	G 32 N 118 I (SO ₄ ²⁻)
11c	7.5	G 26 N 106 I	G 33 N 106 I ^b (ClO ₄ ⁻)
11c	8.3	G 30 N 94 I	G 37 N 95 I ^b (ClO ₄ ⁻)

^a В скобках указан использованный противоион. ^b С разложением.

собственные микрофазы. Таким образом, объемные ферроценовые фрагменты как бы исключаются из мезофазы и в существенно меньшей степени способны влиять на ее жидкокристаллические характеристики.⁵⁵

Формирование ионных агрегатов в ферроценсодержащих ЖК-иономеров, исследованных группой Зентеля, подтверждаются данными динамомеханических измерений, малоуглового рентгеновского рассеяния, а также особенностями ориентации нематических образцов в электрическом поле.⁵⁴ Температурные зависимости тангенса угла механических потерь и модуля упругости показали, что изученные ЖК-иономеров подчиняются закономерностям, известным для слабосшитых полимерных систем. В то же время изучение ориентации образцов в электрическом поле выявило интересную закономерность, не свойственную обычным ЖК-полимерам: их пороговое напряжение перехода Фредерикса[¶] практически не зависело от наличия заряженных групп.⁵⁴ Данный экспериментальный результат был объяснен авторами возможностью распада ионных агрегатов и образованием новых агрегатов в других участках матрицы при движении ее полимерных цепей под действием внешнего поля. В то же время влияние мультиплетной структуры проявляется в существенном (на порядок) увеличении времени переориентации ЖК-иономеров.

Для получения информации о молекулярной подвижности медьсодержащих ЖК-иономеров, а также для установления влияния ионных агрегатов на локальные и сегментальные движения их полимерных цепей и боковых мезогенных групп были проведены исследования методом диэлектрической спектроскопии и измерения термостимулированных токов деполяризации.⁶⁵ Введение ионов меди в ЖК-сополимер **4** приводило к небольшому снижению (на 3–4°C) температур кооперативных α - и δ -процессов (рис. 23), отражающих соответственно сегментальную подвижность основных полимерных цепей и более высокотемпературную переориентацию боковых мезогенных групп сополимера. В то же время для ЖК-иономера **4-Cu**(2.5%) при 74°C наблюдался еще один интенсивный кооперативный ρ -процесс, также имеющий дипольную природу, в котором подвижность молекул была существенно заторможена по сравнению с α - и δ -процессами.

Полученные результаты соответствуют рассмотренной выше модели аморфных иономеров Айзенберга, в рамках



Рис. 23. Температурные зависимости тока деполяризации для сополимера **4** (а) и иономера **4-Cu**(2.5%) (б).⁶⁵ Температура поляризации 60°C, напряженность электрического поля 50 (1), 100 (2) и 300 В·мм⁻¹ (3).

которой полимерные цепи в оболочке мультиплета характеризуются пониженной подвижностью (см. рис. 5). Обнаруженный высокотемпературный процесс на кривых термостимулированных токов деполяризации, по-видимому, отвечает динамике полимерных цепей в областях ограниченной сегментальной подвижности в оболочке мультиплета. При этом температуры локальных процессов, связанных с вращательной подвижностью боковых мезогенных групп вдоль длинной оси и подвижностью метиленовых спейсеров, практически не зависят от содержания ионов меди в иономеров **4-Cu**.

Все рассмотренные выше ЖК-иономеров — представители акрилового и метакрилового рядов практически с одним и тем же типом молекулярной архитектуры. По системам с полисилоксановыми основными цепями⁷⁵ и гребнеобразным ЖК-иономерам, заряженные группы которых локализованы в основной полимерной цепи,⁷⁶ опубликованы единичные работы. Интересно, что в последнем случае температуры стеклования и просветления жидкокристаллической фазы лишь слабо зависят от строения боковых мезогенных фрагментов. По-видимому, это может быть обусловлено сильной микросегрегацией заряженных мезогенных фрагментов и блоков полиэтиленоксида, входящих в состав основных цепей.

Анализ результатов изучения гребнеобразных металлсодержащих ЖК-иономеров, проведенный исследовательскими группами Жао^{45–48} и Зентеля,^{50–55} а также авторами данного обзора, однозначно показал, что для корректного предсказания физико-химических свойств и структуры этих соединений необходимо принимать во внимание не только концентрацию заряженных групп, но и ряд дополнительных факторов, к которым могут быть отнесены химическая структура макромолекул, строение функциональных (ионных) фрагментов, методы синтеза и др. При этом фазовое состояние и структура данного класса гребнеобразных полимеров в первую очередь определяются конкуренцией таких процессов, как образование мезофазы за счет дисперсионных взаимодействий мезогенных фрагментов, ионная агрегация заряженных групп и микрофазовое разделение основных полимерных цепей и боковых фрагментов.

С нашей точки зрения, подтвержденной результатами исследования серии ЖК-иономеров различной химической природы (см. табл. 1), для прогнозирования особенностей их структуры и фазового поведения в первую очередь следует учитывать положение заряженных групп по отношению к основным полимерным цепям и склонность исходного полимера к образованию смектического порядка (так называемую смектогенность). Так, образование смектической упаковки характерно для гребнеобразных иономеров с высоким содержанием звеньев акриловой кислоты (> 30 мол.%) и цианобифенильными мезогенными фрагментами в силу

[¶] Критическая напряженность внешнего поля, при которой изменяется ориентация мезогенных фрагментов (направление директора) в образце жидкого кристалла.

микрофазового разделения между полярными цепями и неполярными боковыми группами, а также ионной агрегации. В то же время понижение полярности основных цепей существенно ослабляет указанную тенденцию.

Принципиально иная ситуация реализуется для ЖК-иономеров, в которых функциональные группы удалены от основной полимерной цепи. Независимо от фазового характера исходного сополимера для них наблюдается понижение температуры просветления с ростом содержания заряженных групп вследствие разупорядочивающего влияния ионных агрегатов на окружающие их мезогенные фрагменты.

Для систем с многозарядными ионами металлов выявлен более сложный характер зависимости фазового поведения и структуры от строения полимерной матрицы, что связано с возможностью образования ионных шнуров или координационных связей. Важнейшей закономерностью, установленной для таких соединений, по-видимому, можно считать разрушение мезофазы (аморфизацию) в области высоких концентраций переходных (или редкоземельных) металлов. Это накладывает ограничения на разработку функциональных материалов или композитов на основе ЖК-иономеров с многозарядными металлами.

2. Гребнеобразные жидкокристаллические иомеры с органическими противоионами

Общепринятый метод получения термотропных гребнеобразных ЖК-полимеров заключается в химическом присоединении мезогенных групп к боковым алифатическим ответвлениям гребнеобразных полимеров (рис. 24,а).^{3–5,7} Вместе с тем в последнее десятилетие интенсивно разрабатывается подход к конструированию молекул гребнеобразных ЖК-сополимеров путем электростатического связывания дифильных молекул полимерной цепью с образованием поликомплексов (рис. 24,б). В этом направлении активно работают группы Палеоса,^{77,78} Уджие,^{79,80} Базуин^{81–83} и Тальрозе.^{84–88} Физико-химические исследования различных аспектов структурообразования и лиотропного мезоморфизма в растворах подобных поликомплексов фактически могут быть выделены в отдельное важное направление науки о полимерах. Необходимо подчеркнуть, что предметом исследований всех перечисленных коллективов является термотропный мезоморфизм, т.е. способность полимерных систем образовывать ЖК-фазы в определенном температурном диапазоне в отсутствие растворителя.

Существенная заслуга в создании термотропных жидкокристаллических ионсодержащих полимеров нового класса принадлежит российским ученым.^{84–88} Поликомплексы, построенные методом молекулярной самоорганизации полимерной матрицы и низкомолекулярного амина, образуют ЖК-фазу смектического типа. Необходимо отметить, что индивидуальные компоненты комплекса не образуют термотропных мезофаз. В качестве полимерной матрицы обычно используют аморфные поликислоты (полиакрило-

вую, полиметакриловую или полималоновую, а также поливинилсульфонаты). Выбор аминов более разнообразен — от первичных до четвертичных соединений с различным строением лиофобной части молекулы. Реакция между поликислотой и амином, как правило, протекает с образованием комплексов с переносом протона.

Следует отметить, что в основе обнаруженного мезоморфизма лежат не жесткость или геометрическая анизотропия боковых групп, а ярко выраженная дифильность поликомплекса и связанные с ней процессы микросегрегации. Подобные ионные комплексы представляют собой микрогетерогенные системы, в которых слоистые структуры, образованные упаковкой боковых цепей, «армированы» сеткой электростатических взаимодействий и водородными связями.⁸⁵ В случае использования линейных длинноцепочечных алифатических аминов высока вероятность кристаллизации комплекса с образованием кристаллических или ротационно-кристаллических фаз. В то же время предполагается, что включение в молекулу амина одного или двух ароматических или циклогексановых колец должно существенно изменить симметрию алкильного участка и ограничить склонность поликомплекса к кристаллизации.⁸⁴

Ионсодержащие полимерные ЖК-системы, построенные путем нековалентного связывания полимерных цепей и низкомолекулярных соединений, вызывают большой интерес. Также представляется важным изучение свойств гребнеобразных ЖК-полимеров смешанного строения, в которых одни боковые группы макромолекулы присоединены ковалентно, а другие — за счет электростатических взаимодействий (рис. 24,с).^{89–92} Полимерные системы с относительно низкой концентрацией заряженных групп можно рассматривать как самостоятельный класс ЖК-иономеров с органическими противоионами.

Мезоморфные ионсодержащие поликомплексы и гребнеобразные ЖК-иомеры с органическими противоионами имеют ряд важных отличий от рассмотренных выше металлсодержащих иономерных систем. Если фазовые состояния и структура металлсодержащих иономеров зависят от химической природы и концентрации ионов металла, а также от строения и мезоморфных характеристик полимерной матрицы, то для иономеров с органическими противоионами следует учитывать также концентрацию и строение низкомолекулярного комплексанта. Как будет показано ниже, длинные алифатические или ароматические фрагменты противоионов могут принимать участие в образовании мезофазы, а также выступать в роли объемных дефектов упаковки боковых мезогенных групп.

а. Синтез жидкокристаллических иономеров с органическими ионами

Для получения ионсодержащих комплексов поликислот с низкомолекулярными аминами исходные компоненты смешивают в одном и том же растворителе (этаноле, хлороформе, пиридине), а затем смесь медленно упаривают или осаждают полимерный комплекс в подходящий растворитель (этилацетат, диэтиловый эфир).⁸³ Например, в работах^{84–88} факт протекания реакции между аминами и полиакриловой кислотой

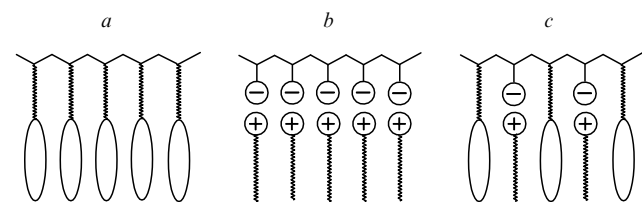
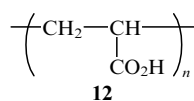
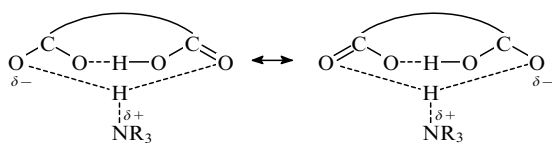


Рис. 24. Схема молекулярного строения гребнеобразных ЖК-полимеров с ковалентным (а), электростатическим (б) и смешанным (с) присоединением боковых групп.

фиксируют по появлению опалесценции и выпадению осадка при смешивании прозрачных растворов исходных компонентов в этаноле. Даже при многократном избытке амина в исходных растворах характеристический состав ком-

плекса в твердом состоянии соответствует отношению поликислота:амин, равному 2:1 (на одну аминогруппу приходится две карбоксильные группы).⁸⁴ В то же время для смесей полиметакрилоил- ω -аминокарбоновых кислот с цетиламином $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ (см.⁸⁸) комплексы всех исследованных поликислот содержат 60–70 мол.% амина. Таким образом, для описанных соединений степень замещения карбоксильных групп мало зависит от такой характеристики полимерной матрицы, как удаленность групп COOH от полимерной цепи.

На основании результатов исследования модельных соединений (малоновой и глутаровой кислот) было предположено, что нестехиометрические комплексы поликислот существенно стабилизированы внутримолекулярными водородными связями.⁸⁴ По-видимому, речь идет об образовании вилочной связи, поскольку протон, участвующий в сильной водородной связи, способен к образованию дополнительной Н-связи с сильными акцепторами.



В серии работ^{89–94} реакцию между поликислотами и низкомолекулярными аминами проводили в среде с низкой диэлектрической проницаемостью (ТГФ). Благодаря хорошей растворимости образующегося полимерного комплекса это позволило получить комплексы контролируемого (стехиометричного) состава. Характер связи поликислота–амин был детально изучен на примере комплексов полимеров **4d** и **10** с низкомолекулярными первичными и третичными аминами.

Анализ ИК-спектров продуктов реакции между нематическим сополимером **4d** на основе акриловой кислоты и звеньев, содержащих мезогенные цианобифенильные группы, с октадециламином $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ (**13**) показал⁸⁹ отсутствие полос антисимметричных и симметричных колебаний групп NH_2 (3340 и 3260 см^{-1} соответственно), характерных для спектра низкомолекулярного амина (рис. 25). В спектре полученного иономера **4d**·**13** (соединение **9** в табл. 1) наблюдалось уменьшение интенсивности полос валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ карбоксильных групп. Эти данные однозначно указывают на образование ионного комплекса за счет протонирования NH_2 -групп амина карбоксильными группами сополимера **4d**.

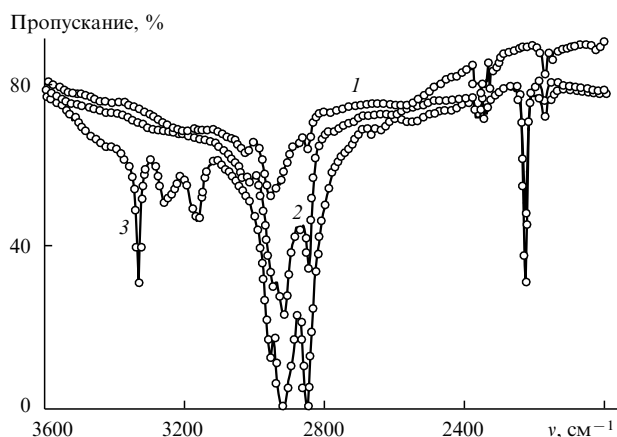
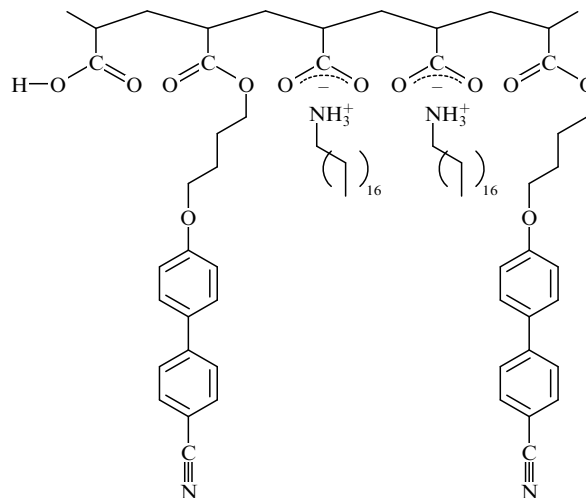
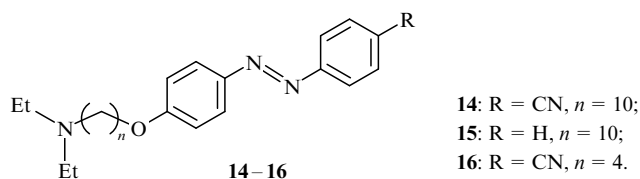


Рис. 25. ИК-Спектры ЖК-сополимера **4d** (**1**), иономера **4d**·**13** (**9**) (**2**) и низкомолекулярного амина **13** (**3**).⁸⁹

сильными группами сополимера **4d**. Фрагмент полимерной цепи иономера **4d**·**13** при неполном замещении карбоксильных групп сополимера **4d** схематически показан ниже.



Для сравнения соотношений карбоксильных групп, участвующих и не участвующих в образовании водородных связей, исследовались дифференциальные ИК-спектры смесей с различными концентрациями амина.⁸⁹ Более сильное уменьшение интенсивности полосы Н-связанных карбоксильных групп (1704 см^{-1}) означает, что они более доступны для образования комплексов. Аналогичный вывод был сделан⁸⁴ для комплексов **12** с солями третичных аминов (**14**–**16**), различающихся строением лиофобной части молекулы.



Протекание реакции между поликислотой **12** и фотохромным третичным амином **15** подтверждено данными ИК-спектроскопических исследований (рис. 26).⁹² Увеличение

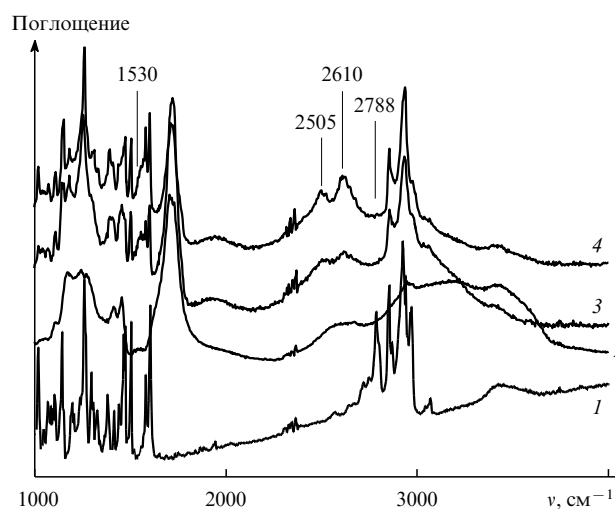


Рис. 26. Фрагменты ИК-спектров полимера **12**, фотохромного третичного амина **15** и их смесей с различным содержанием амина **15**.⁹² Содержание **15**, мол.%: **1** — 100, **2** — 0, **3** — 29, **4** — 44.

концентрации третичного амина **15** в смеси соединений **12** и **15** приводит к уменьшению интенсивности полос валентных колебаний ν_{O-H} и $\nu_{C=O}$ в интервалах 3100–3700 и 1650–1750 см^{-1} соответственно. Данные изменения обусловлены уменьшением количества карбоксильных групп поликислоты **12** с ростом концентрации третичного амина. В спектрах получаемого комплекса полностью отсутствует интенсивная полоса ν_{C-H} метиленовой группы при атоме азота исходного амина (2788 см^{-1}). На образование комплекса с переносом протона указывает также появление полос 2505 и 2610 см^{-1} , обусловленных валентными колебаниями N–H. Сходный характер продуктов взаимодействия кислоты **12** и третичного амина был обнаружен в работах^{85–87}.

6. Структурная организация жидкокристаллических иономеров с органическими ионами

Особенности фазового поведения ЖК-иономеров, содержащих органические ионы, рассмотрим на примере ионных комплексов нематического сополимера **4** с первичным амином **13**.^{59, 89, 90} В растворе ТГФ для этой системы были получены смеси с концентрацией октадециламина от 6 до 29 мол.%. Исследование образцов с различным содержанием **13** позволило выяснить, как последовательная «достройка» гребнеобразной макромолекулы немезогенными молекулами низкомолекулярного амина (см. рис. 24,с) влияет на состояние и термостабильность мезофазы. Данный подход является эффективным способом модификации структуры гребнеобразных ЖК-сополимеров, а также открывает перспективы их дополнительной функционализации.

Фазовые диаграммы ЖК-иономеров **4**–**13**, полученных на основе фракций сополимера **4** с различной молекулярной массой, представлены на рис. 27.^{89, 90} Следует обратить внимание на исчезновение нематической фазы, характерной для исходного ионогенного сополимера, и образование фазы SmA при концентрациях амина **13** 5–14 мол.%. Таким образом, фазовые состояния ЖК-иономеров с органическими ионами и с катионами металлов подчиняются сходным закономерностям: увеличение содержания заряженных групп сопровождается возрастанием упорядоченности боковых мезогенных фрагментов.

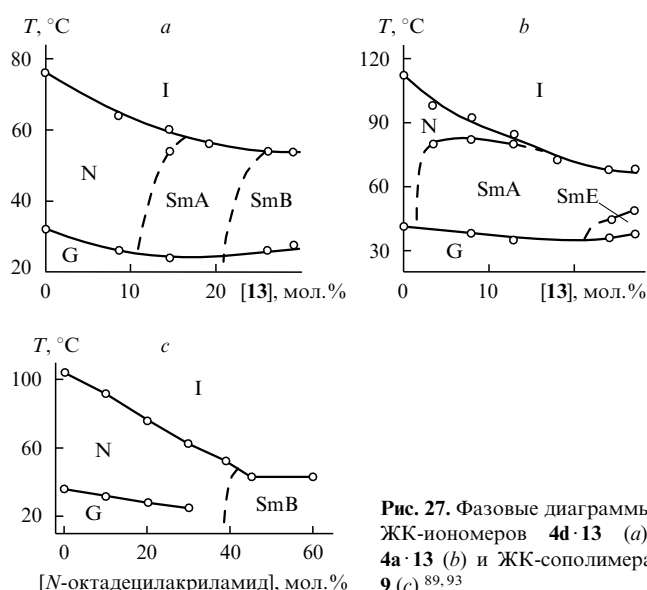


Рис. 27. Фазовые диаграммы ЖК-иономеров **4d**–**13** (а), **4a**–**13** (б) и ЖК-сополимера **9** (с).^{89, 93}

Принимая во внимание рассмотренные выше фазовые превращения и структуры металлсодержащих ЖК-иономеров, а также модельные представления, предложенные для их интерпретации, формирование смектической мезофазы в системах на основе сополимеров с органическими противоионами выглядит вполне закономерным. Действительно, образование надмолекулярных агрегатов и протекание процессов микрофазового разделения, играющих ключевую роль в формировании мезофазы, определяются в первую очередь наличием ионных пар, а не природой образующих их функциональных групп и противоионов. Следовательно, все рассуждения о характере влияния концентрации заряженных групп, состава полимерной матрицы, а также удаления функциональных фрагментов от основной полимерной цепи должны быть справедливы и для полимерных комплексов с органическими аминами. Справедливость данного утверждения наглядно подтверждается отмеченными выше особенностями фазовых диаграмм в системах **4**–**13**. Однако природа противоиона также может влиять на фазовое состояние полученных комплексов, придавая им в ряде случаев свойства, характерные для присоединяющегося органического амина.

Таким образом, за образование фазы SmA в ЖК-иономере **4**–**13** ответственны ионные агрегаты. Влияние алифатических групп октадециламина сказывается при его больших концентрациях, когда начинают проявляться эффекты микрофазового расслоения на уровне боковых групп гребнеобразного полимера. При концентрациях амина **13** выше 24 мол.% наблюдается формирование более упорядоченных смектических мезофаз (SmB, SmE). При этом образцы со степенью полимеризации $P_w = 25$ –59 образуют смектик В, а с $P_w = 100$ — смектик Е. По-видимому, возникновение этих упорядоченных мезофаз обусловлено микросегрегацией длинных метиленовых цепей амина **13**.

Для проверки данного предположения был исследован ряд сополимеров **9** мезогенного мономера 4-[(4'-циано-1,1'-бифенил-4-ил)окси]бутилакрилата с *N*-октадецилакриламидом, в которых октадециламидный фрагмент химически связан с полимерной цепью (рис. 27,с). Микрокалориметрические и рентгенодифракционные исследования показали, что сополимер **9** образует упорядоченную мезофазу с гексагональной упаковкой боковых групп. Однако ее образование наблюдается при значительно более высоком содержании звеньев немезогенного мономера (>40 мол.%), чем для серии **4**–**13** (25 мол.% амина **13**). Увеличение содержания алифатических звеньев в ЖК-сополимерах **9** приводит к более быстрому, чем у иономеров **4**–**13**, понижению температур просветления. Необходимо отметить широкий интервал нематической фазы (>40 мол.%), а также отсутствие индукции фазы SmA в сополимерах **9**.

В развитие этих исследований были получены гребнеобразные функционализированные ЖК-комплексы, содержащие молекулы третичных аминов **14**–**16** с азобензольными фрагментами.^{91, 94} Выбор фотохромных органических противоионов преследовал две цели: введение ионсодержащих групп, моделирующих строение низкомолекулярных жидких кристаллов, и использование способности *para*-замещенных производных азобензола к *cis*–*trans*-изомеризации и фотоориентации под действием поляризованного лазерного света.⁹⁵ Полученные ЖК-иомеры представляют собой фоточувствительные материалы и могут быть использованы для записи и хранения оптической информации. Исследование кинетических кривых роста, а также релаксации фотоиндуцированного двулучепреломления позволило выявить влияние электростатического связывания фотохромных молекул с полимерной матрицей на характер фотооптических процессов.^{91, 92}

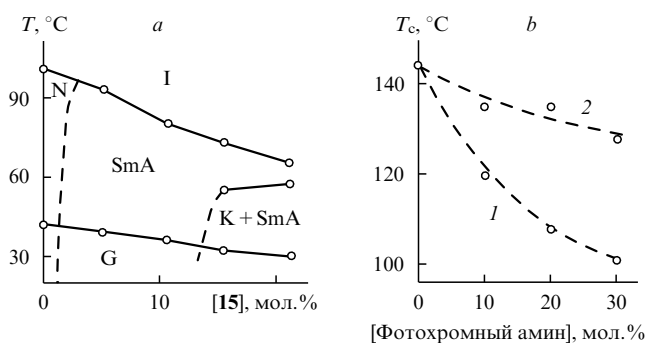


Рис. 28. Фазовая диаграмма ЖК-иономеров **4с·15** (а) и зависимость температуры просветления от концентрации фотохромного компонента для ЖК-иономеров **10·14** (1) и **10·16** (2) (b).^{91,94}

Фазовые диаграммы смесей на основе нематика **4с** и смектика **10** с низкомолекулярными компонентами **14** и **15** представлены на рис. 28. Независимо от фазового состояния исходного сополимера увеличение концентрации красителя в смеси приводит к монотонному понижению температур просветления и стеклования, а при содержании фотохромного компонента 15–34 мол.% происходит его частичная кристаллизация. Все изученные смеси на основе упорядоченной смектической фазы сохраняют орторомбический характер упаковки боковых мезогенных групп в смектическом слое. С ростом содержания амина **16** наблюдается лишь увеличение толщины смектического слоя, вызванное «достройкой» сополимера группами фотохромного амина, более длинными по сравнению с бифенильными мезогенными группами исходного ЖК-сополимера **10**. Следует особо отметить, что введение 5 мол.% амина **15** в нематический полимер **4с** сопровождается изменением фазового состояния: образованием смектической и полным исчезновением нематической фазы.

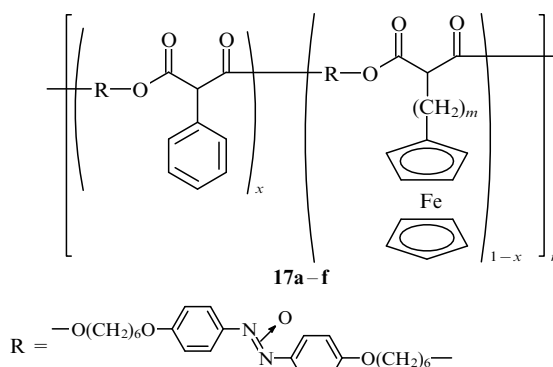
В рассмотренных ЖК-иономеров фотохромные амины, помимо участия в процессах микрофазового разделения и ионной агрегации, индуцируют образование дефектов при упорядочении боковых фрагментов, отвечающем за возникновение мезофазы. Роль дефектов могут выполнять объемные фрагменты четвертичных аммониевых катионов, расположенные рядом с полимерной цепью. Кроме этого, наличие длинных алифатических мостиков между азобензольным фрагментом и третичной аминогруппой затрудняет совместную упаковку фотохромных и мезогенных групп ЖК-сополимеров, что проявляется в уменьшении температуры просветления, а также энтальпии плавления ЖК-фазы с ростом содержания амина. Использование амина **16**, содержащего более короткий спейсер, сопровождается некоторым

снижением этого негативного влияния. Например, в смектических иономеров **10·16** с увеличением содержания амина наблюдается существенно меньшее понижение температур просветления, чем в иономеров **10·14** (рис. 28, b).

IV. Жидкокристаллические иономеры с мезогенными группами в основной цепи

Существенную роль в разработке подходов к синтезу ферроценсодержащих ЖК-иономеров сыграли работы группы Зенгеля.^{55,96–99} Авторы показали, что непосредственное включение ферроценовых фрагментов в основную полимерную цепь и их последующее окисление не приводят к заметному изменению фазового состояния исследуемых систем.^{97,98} Это может быть вызвано существенными пространственными затруднениями формирования ионных агрегатов в подобных полимерных системах. Известно, что макромолекулы ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи находятся в вытянутых конформациях, и, вероятно, поэтому (в силу энтропийного и стерического факторов) взаимодействие заряженных групп с образованием мультиплетов в них затруднено.

Для снижения стерических затруднений при формировании ионных агрегатов была получена⁹⁸ (методом поликонденсации) серия линейных ЖК-сополимеров **17a–f**, в которых ферроценовые фрагменты удалены от основной цепи посредством гибкого алифатического мостика $(CH_2)_m$.



В качестве окислителей ферроценовых групп использовали смеси *n*-бензохинона с серной или метилсульфоновой кислотой, а также смесь перхлората меди(II) с хлорной кислотой.

О влиянии природы противоиона окислителя Ох на фазовое поведение, структуру и термическую стабильность ЖК-иономеров (**17a–f**)·Ох можно судить по данным, представленным в табл. 4. В случае гидросульфатного и метилсульфонатного противоионов полученные соединения оказываются стабильными при нагреве выше температуры просветления, в то время как системы с перхлоратными проти-

Таблица 4. Экспериментальные данные по температурам фазовых переходов для ряда ферроценсодержащих ЖК-полимеров **17a–f** и ЖК-иономеров (**17a–f**)·Ох с мезогенными группами в основной цепи.^{55,97}

Полимер	<i>m</i>	Фазовые переходы в полимере	Фазовые переходы в окисленном ЖК-иономере 17 ·Ох		
			Ох = MeSO ₃ [−]	Ох = HSO ₄ [−]	Ох = ClO ₄ [−]
17a	2	G 20 SmA 120 I	G 20 SmA 121 I	G 20 SmA 121 I	G 21 SmA 121 I
17b	3	G 17 SmA 111 I	G 18 SmA 115 I	G 17 SmA 115 I	G 24 SmA 119 I
17c	4	G 18 SmA 102 I	G 22 SmA 107 I	См. ^a	G 27 SmA 112 I
17d	5	G 14 N 83 I	G 22 SmA 81 N 105 I	См. ^a	См. ^a
17e	7	G 20 SmA 110 I	G 23 SmA 115 I	См. ^a	См. ^a
17f	8	G 15 SmA 105 I	G 18 SmA 108 I	См. ^a	См. ^a

^a Соединение не получено.

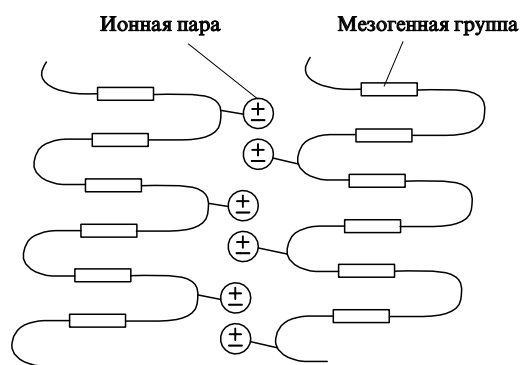
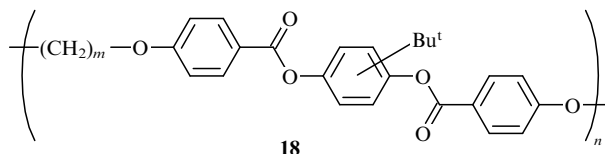


Рис. 29. Схема микросегрегации ионных мультиплетов и мезогенных групп в линейных ферроценодсодержащих ЖК-иономерах.⁹⁷

воионами в этих условиях медленно разлагаются. Появление заряженных групп в макромолекуле независимо от природы противоиона приводит к некоторому повышению температур стеклования и просветления. Если возрастание T_g — типично иономерный эффект, то повышение T_c авторы связали с обсуждавшейся выше микросегрегацией ферроценовых фрагментов, облегчающей упаковку мезогенных групп в линейном полимере (рис. 29).

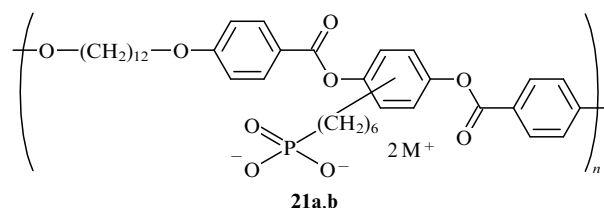
Для систем с заряженными группами меньшего размера, чем ферроцениевые ионы, можно ожидать образования более устойчивых ионных агрегатов. Кандидатами на эту роль авторы работы⁹⁹ выбрали сульфитные и фосфатные группы. Исходный ЖК-полимер **18**, в состав которого далее вводили заряженные группы, в отличие от производных **17a–f** образует не смектическую, а нематическую мезофазу. С учетом этого было предположено, что формирование ионных агрегатов в такой полимерной матрице будет связано с меньшими стерическими и энтропийными ограничениями.



Проведенные исследования показали, что для ЖК-иономеров **19** и **20** с сульфитными ионами наблюдаются монотонное повышение температуры просветления и снижение температуры стеклования с повышением содержания заряженных звеньев. Данные закономерности авторы объяснили невозможностью эффективного формирования ионных кластеров в отсутствие развязки между заряженными группами и основной полимерной цепью (уменьшение T_g), а также повышением общей анизотричности макромолекул при

включении в их состав заряженных фрагментов (увеличение T_c), поскольку эти фрагменты являются более анизотричными, чем сами мезогенные группы.

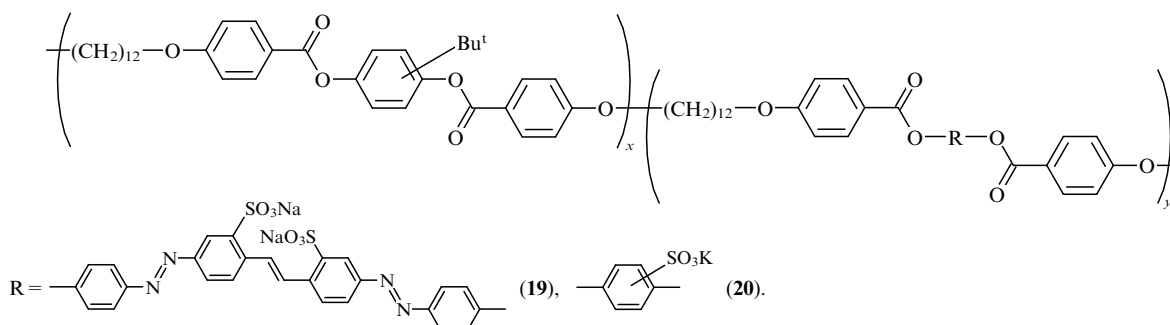
Для ЖК-иономеров **21a,b** с фосфатными заряженными группами, удаленными от основных цепей на гибком спейсере, наблюдаются противоположные тенденции. Температуры стеклования иономеров существенно повышаются по сравнению с T_g незаряженного полимера. Авторы связали это с образованием ионных кластеров. В то же время температура просветления соединения **21a** несколько понижается, а иномер **21b** вообще не образует ЖК-фазы, что можно объяснить неблагоприятным стерическим влиянием объемного противоиона.⁹⁹ Однако, поскольку данные полимеры содержат заряженную группу в каждом мономерном звене, интерпретация их свойств только на основе модели статистических иономеров может быть не совсем корректной.

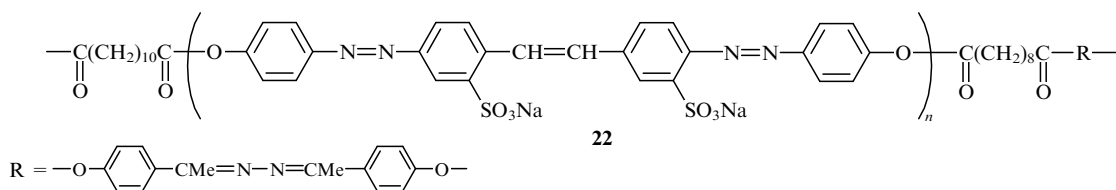


$M^+ = (1/2) Ba^{2+}$ (**21a**), $NH_2(C_6H_{12})_2^+$ (**21b**).

Фазовое поведение ЖК-иономеров **22** близкого строения рассмотрено в работе¹⁰⁰. Установлено, что с увеличением содержания заряженных групп в этих системах наблюдается понижение температур стеклования и просветления, а также повышается их склонность к термической деструкции. Понижение T_g связано, по мнению авторов, с уменьшением молекулярной массы иономеров при увеличении концентрации заряженных групп. В то же время общее сокращение температурного интервала существования мезофазы обусловлено неблагоприятным влиянием ионных агрегатов, играющих роль дефектов в упаковке мезогенных фрагментов. Дополнительным подтверждением данного вывода может служить и то обстоятельство, что для нескольких иономеров с близкими молекулярными массами температура перехода в изотропную фазу понижалась тем сильнее, чем больше была доля заряженных групп.¹⁰⁰ Таким образом, рассмотренная выше модель, предполагающая образование ионными агрегатами собственных микрофаз и соответствующее улучшение упаковки мезогенных групп,⁵⁵ для данных иономеров оказывается некорректной.

Важные данные о процессах ионной ассоциации в ЖК-иономерах **22** были получены при изучении поведения макромолекул в растворе. Растворимость образцов **22** в хлороформе закономерно уменьшалась с увеличением содержания заряженных групп, а зависимость приведенной вязкости от концентрации резко отличалась от линейной, характерной для исходного полимера. Дополнительные эксперименты





показали, что при низкой концентрации иономера **22** в растворе внутримолекулярные ионные взаимодействия способствуют уменьшению размеров полимерного клубка, тогда как при высоких концентрациях наблюдается взаимодействие макромолекул, сопровождающееся резким возрастанием вязкости. Таким образом, растворы данных ЖК-иономеров в полной мере подчиняются закономерностям, установленным для аморфных статистических иономеров.¹⁶

Рассмотренные данные для ЖК-иономеров с мезогенными группами в основной цепи дополнительно подтверждают протекание процессов ионной ассоциации в мезоморфных полимерных системах. Однако, как и в случае гребнеобразных иономеров, для корректной интерпретации изменений в фазовом поведении и структуре, вызванных появлением в составе полимера заряженных групп, необходимо учитывать ряд факторов.

V. Термотропные жидкокристаллические хелатотелехелики

Необычным классом жидкокристаллических иономеров как по химическому строению, так и по разнообразию надмолекулярных структур являются так называемые ЖК-хелатотелехелики (см. рис. 1,с). Данные соединения представляют собой ионные комплексы низкомолекулярных анизометричных соединений (мезогенных групп) с концевыми функциональными фрагментами полимерных цепей (рис. 30). Их изучением активно занимается коллектив исследователей под руководством Жерома.^{101–105}

Иономерные ЖК-хелатотелехелики, как правило, характеризуются низким содержанием заряженных групп. На дифрактограммах в малых углах рассеяния этих соединений присутствует характеристический «ионный пик» (рис. 31). Возможные структурные образования¹⁰⁵ в этих соединениях схематично представлены на рис. 32.

Выше отмечалось, что наличие ионного пика прямо указывает на формирование ионных агрегатов (мультиплетов и кластеров), определяющих специфику структуры и физико-химических свойств иономеров. В то же время данные таких методов, как микрокалориметрия, поляризационная микроскопия и рентгеновское рассеяние, однозначно подтверждают возможность существования мезофаз в

подобных полимерных системах. При этом в результате сочетания ионных взаимодействий и процессов микросегрегации для всех исследованных соединений наблюдалось образование только смектических мезофаз. Отметим, что ионный и мезогенный (т.е. отвечающий упаковке мезогенных групп) рефлексы могут проявляться на дифрактограммах ЖК-хелатотелехеликов как совместно, так и по отдельности, что свидетельствует о сложном характере супрамолекулярной организации этих веществ.¹⁰⁵

По мнению Гоуи и Жерома,¹⁰⁵ основными факторами, определяющими супрамолекулярную структуру ЖК-хелатотелехеликов, являются стремление мезогенных фрагментов к формированию жидкокристаллического порядка и ионная агрегация заряженных групп, противодействующая такому упорядочению (см. рис. 32). При этом следует принимать во внимание такие факторы, как характер связи функциональных групп полимера с мезогенными фрагментами, температуру стеклования полимера (т.е. гибкость основных цепей), его молекулярную массу и массовую долю мезогенных групп в полимерной матрице. Рассмотрим эти факторы более подробно.

Если концевая группа полимера связана с мезогенным фрагментом за счет образования ионной пары с высоким значением дипольного момента, то в подобных полимерных системах при прочих равных условиях в первую очередь следует ожидать формирования ионных агрегатов, которые могут подавить структурную организацию мезогенных фрагментов.¹⁰⁵ Это характерно, например, для ЖК-хелатотелехеликов с концевыми сульфогруппами, тогда как в случае карбоксилат-ионов более характерны полное подавление ионной ассоциации в пользу формирования мезофазы или сосуществование обоих этих типов надмолекулярной организации. Для полимеров с концевыми карбоксильными группами в силу стерического фактора среднее расстояние между мезогенными фрагментами оказывается меньше, чем в случае сульфогрупп, что может способствовать эффективным боковым взаимодействиям, приводящим к ЖК-упорядочению.^{103, 105}

Наличие ионных пиков на дифрактограммах более типично для иономеров, содержащих сульфогруппы, связанные с цепями полистирола, в то время как для более гибких

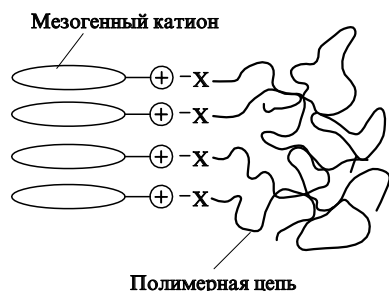


Рис. 30. Схема строения линейных ЖК-хелатотелехеликов, содержащих карбоксильные группы ($X^- = \text{COO}^-$) и сульфогруппы ($X^- = \text{SO}_3^-$).¹⁰⁵

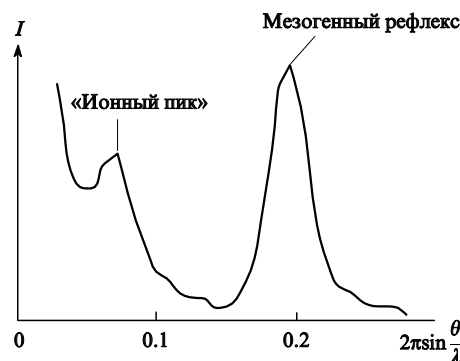


Рис. 31. Дифрактограмма малоуглового рентгеновского рассеяния для ЖК-хелатотелехеликов.¹⁰⁵

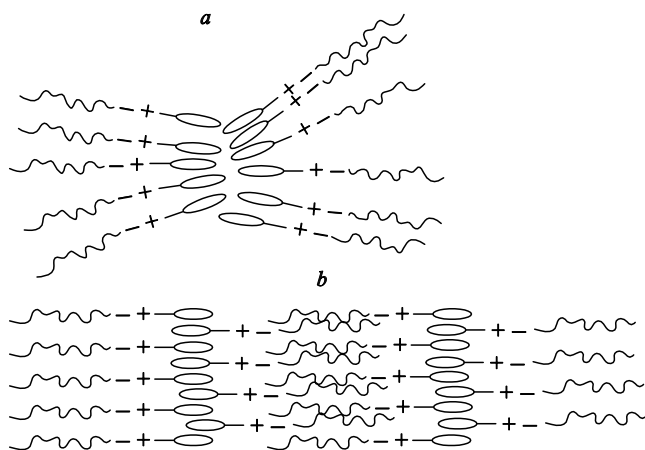


Рис. 32. Надмолекулярная организация ЖК-хелатотелехеликов по данным малоуглового рентгеновского рассеяния.¹⁰⁵
a — мультиплеты, *b* — слоистая организация в смектической мезофазе. Обозначения см. на рис. 30.

макромолекул полиизопрена становится возможным образование мезофазы. Уменьшая молекулярную массу полимера, можно добиться появления ионного пика, но это приведет к закономерному снижению температур стеклования.

При очень низкой концентрации мезогенных групп, диспергированных в полимерной матрице, их кооперативное взаимодействие с образованием мезофазы становится невозможным. Для ЖК-хелатотелехеликов концентрация мезогенных групп однозначно связана с молекулярной массой полимерных цепей и количеством концевых функциональных групп, приходящихся на одну цепь. Для оценки верхней границы ММ, при которой все еще возможно формирование мезофазы, следует учесть размер смектических слоев, образованных мезогенными группами. Если длина цепи такова, что полимерный клубок не может эффективно расположиться в слое мезогенных групп, то, по мнению авторов обзора¹⁰⁵, в этом случае их сосуществование невозможно. Очевидно, что критическая длина зависит от химической природы используемого полимера.

Зависимость положения ионного рефлекса от молекулярной массы полимерных цепей дает информацию о строении ионных агрегатов. Мультиплеты в ЖК-хелатотелехеликах представляют собой не сферические или ламеллярные, а цилиндрические образования с радиусом ~ 3.5 нм и оболочкой (областью ограниченной подвижности цепей¹⁷) ~ 5.5 нм.¹⁰⁵ К сожалению, информация о продольных размерах подобных агрегатов в обзоре¹⁰⁵ не приведена.

Интересно, что в случае классических гребнеобразных ЖК-полимеров для формирования мезофазы в состав гребнеобразной макромолекулы, как правило, необходимо ввести не менее 50–80 мас.% мезогенных групп, а для ЖК-хелатотелехеликов^{101–105} эта концентрация снижается до 5–40 мас.%. Необычно низкое содержание мезогенных групп, необходимое для индукции мезофазы в подобных полимерных системах, в рассматриваемых работах объясняется сильной микросегрегацией заряженных мезогенных групп и основных полимерных цепей.

VI. Заключение

Анализ литературных данных, а также материалов собственных исследований авторов настоящего обзора позволяет развить существующие модельные представления о структуре и физикохимии ЖК-полимеров и аморфных иономеров,

используя их для описания особенностей фазового поведения ЖК-иономеров гребнеобразного строения. Применяя рассмотренные в обзоре подходы к синтезу ЖК-иономеров и используя закономерности формирования мезофазы, можно получать новые металлсодержащие мезоморфные полимеры и предсказывать возможные изменения их фазового поведения и структуры в результате электростатических взаимодействий между заряженными группами. Приведенная в обзоре информация может быть полезна специалистам в области создания новых поколений ЖК-полимеров и материалов на их основе — пленок, покрытий, мембран и др.

Изучение ЖК-иономеров с переходными металлами открывает возможность синтеза полимерных материалов с контролируемыми магнитными свойствами, а также создания мезоморфных нанокомпозитов, которые могут найти применение в качестве катализаторов, нелинейно-оптических сред, анизотропных проводящих пленок и покрытий. Перспективность данных направлений показана в исследованиях, относящихся к описанию особенностей состояния, структуры и физико-химических свойств ЖК-иономеров в конденсированной фазе.

Не меньший интерес представляет и изучение разбавленных растворов и гелей ЖК-иономеров. Выше мы отметили двойственную природу этих макромолекул, которая связана с наличием гидрофобных мезогенных фрагментов, обеспечивающих формирование ЖК-фазы, и гидрофильных функциональных групп, склонных к образованию ионных мультиплетов. Дифильный характер макромолекул предопределяет повышенную склонность полимера к микросегрегации, что приводит к образованию сложной иерархии жидкокристаллических структур в конденсированной фазе. В растворах ЖК-иономеров можно управлять конформационным состоянием макромолекул, подбирая определенные соотношения растворителя и осадителя для селективной сольватации функциональных групп. Конформацию, заданную в растворе за счет подобной тонкой регулировки гидрофобно-гидрофильного баланса, можно затем попытаться зафиксировать в конденсированном состоянии полимера путем постепенного удаления либо медленного вытеснения одного из растворителей. Такой подход, вероятно, позволит в существенной степени влиять как на характер упаковки, так и на размеры образующихся жидкокристаллических наноструктур.

К сожалению, эксперименты подобного рода пока не описаны в литературе. Однако близкие к ним исследования уже давно и успешно совместно проводят голландские и финские авторы.¹⁰⁶ Основное внимание в этих работах уделяется созданию самоорганизованных супрамолекулярных структур в результате водородного связывания блок-сополимерных полиэлектролитов с низкомолекулярными немезогенными амфифильными соединениями. Вследствие фазового разделения (при изменении температуры) в таких системах возникают оптически анизотропные пленки с набором ламеллярных наноструктур различного размера (от 50 до 350 Å), во многом напоминающие смектические мезофазы ЖК-соединений и некоторых блок-сополимеров. Переходы между различными структурными типами существенно (до двух порядков) изменяют электрическую проводимость пленок. Это открывает интересные перспективы для создания проводящих полимерных мембран, в которых тип супрамолекулярной организации, определяющей проводимость, может быть задан в растворе.

Аналогичный подход, вероятно, может быть реализован и в случае гребнеобразных ЖК-сополимеров с функциональными группами за счет водородного связывания последних с соответствующими допанатами и введения зарядов в полимерную цепь. Такие тройные сополимеры могли бы служить и моделями некоторых сложных биологически активных

систем, сочетающих склонность к самоорганизации и механизмы молекулярного распознавания.

К этому направлению весьма близко примыкают работы группы японских исследователей под руководством профессора Осады, связанные с созданием и изучением гелеобразных мезоморфных систем. Объектом их исследований являются гели гребнеобразных ЖК-полимеров с боковыми мезогенными фрагментами и функциональными карбоксильными группами в основной цепи (акриловая кислота) или в боковых ответвлениях.^{107–109} Эти соединения в строгом смысле слова не являются ЖК-иономерами (их основная цепь не содержит заряженных групп), но они представляют интересный класс мезоморфных систем, потенциально способных к образованию жидким кристаллам. Такие сополимеры легко образуют различные типы мезофаз, а некоторые из них при малой концентрации гидрофобных мезогенных групп способны растворяться в воде с образованием анизотропных гелей. Благодаря сочетанию анизотропии свойств (в частности, двулучепреломления) с достаточно высокой молекулярной подвижностью ЖК-гели, подобно обычным низкомолекулярным жидким кристаллам, могут легко «откликаться» на воздействие внешних полей (электрических, магнитных, механических), изменяя при этом форму и размеры исходного образца. Широкие возможности использования подобных систем для создания новых «умных» материалов и области их возможного применения описаны в книге¹¹⁰.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32464).

Литература

1. *Handbook of Liquid Crystals. Vol. I–IV.* (Eds D.Demus, J.Goodby, G.W.Grey, H.W.Spiess, V.Vill). Wiley, New York, 1998
2. А.С.Сонин. *Введение в физику жидких кристаллов*. Высшая школа, Москва, 1983
3. Н.А.Платэ, В.П.Шибает. *Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы*. Химия, Москва, 1980
4. *Liquid Crystal Polymers.* (Ed. N.Plate). Plenum, New York, 1993
5. *Side Chain Liquid Crystal Polymers.* (Ed. C.McArdle). Blackie, London, 1989
6. *Liquid Crystal Polymers: from Structure to Applications.* (Ed. A.A.Colyer). Elsevier, London, 1992
7. C.S.Hsu. *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 829 (1997)
8. W.Brostow, A.A.Colyer. *Int. J. Polym. Mater. (Special Issue)*, **45**, 169 (2000)
9. H.Finkelmann, S.T.Kim, A.Munoz, P.Palfy-Muhoray, B.Taheri. *Adv. Mater.*, **13**, 1069 (2001)
10. D.J.Broer, J.A.M.van Haaren I, C.W.M.Bastiaansen. *e-Polymers*, **23**, 1 (2001)
11. V.P.Shibaev, A.Yu.Bobrovsky, N.I.Boiko. *Macromol. Symp.*, **174**, 319 (2001)
12. V.Shibaev, A.Bobrovsky, N.Boiko. *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729 (2003)
13. B.Gallot. *Prog. Polym. Sci.*, **21**, 1035 (1996)
14. *Энциклопедия полимеров. Т. 1.* Советская энциклопедия, Москва, 1974
15. W.J.MacKnight, T.R.Earnest Jr. *J. Polym. Sci., Part D*, **16**, 41 (1981)
16. *Concise Polymeric Material Encyclopedia.* (Ed. J.C.Salamone). CRC Press, Boca Raton, FL, 1999
17. A.Eisenberg, B.Hird, R.B.Moore. *Macromolecules*, **23**, 4098 (1990)
18. А.Д.Помогайло, В.С.Савостьянов. *Металлодержащие мономеры и полимеры на их основе*. Химия, Москва, 1988
19. S.Ujiie, K.Iimura. *Polym. J.*, **25**, 347 (1993)
20. S.Ujiie, M.Sato. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **20**, 319 (1996)
21. C.Chovino, Y. Frere, D. Guillon, P. Gramain. *J. Polym. Sci., Part A*, **35**, 2569 (1997)
22. A.M.Donald, A.Windle. *Liquid Crystalline Polymers*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992
23. Р.Фейнман, Р.Лейтон, М.Сэндс. *Фейнмановские лекции по физике. Т. 5*. Мир, Москва, 1977
24. A.Eisenberg. *Macromolecules*, **3**, 147 (1970)
25. В.М.Билобров. *Водородная связь*. Наукова Думка, Киев, 1991
26. *Молекулярные взаимодействия* (Под ред. Г.Ратайчака, В.Д.Орвилл-Томаса). Мир, Москва, 1984
27. C.M.Paleos, D.Tsiourvas. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1696 (1995)
28. T.Kato, J.M.J.Frechet. *Macromol. Symp.*, **98**, 311 (1995)
29. V.Percec, H.Jonsson, D.Tomazos. *Polym. Organized Media*, 79 (1998)
30. J.-M.Lehn. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 1304 (1990)
31. Ч.Тенфорд. *Физическая химия полимеров*. Химия, Москва, 1965
32. В.Н.Цветков, В.Е.Эскин, С.Я.Френкель. *Структура макромолекул в растворе*. Химия, Москва, 1984
33. W.C.Forsman. *Macromolecules*, **15**, 1032 (1982)
34. B.Dreyfus. *Macromolecules*, **18**, 284 (1985)
35. V.K.Datye, P.L.Taylor. *Macromolecules*, **18**, 1479 (1985)
36. T.R.Earnest, J.S.Higgins, D.L.Handlin, W.J.MacKnight. *Macromolecules*, **14**, 192 (1981)
37. E.Squires, P.Painter, S.Howe. *Macromolecules*, **20**, 1740 (1987)
38. C.L.Marx, D.F.Caulfield, S.L.Cooper. *Macromolecules*, **6**, 344 (1973)
39. D.J.Yarusso, S.L.Cooper. *Macromolecules*, **16**, 1871 (1983)
40. Y.S.Ding, S.R.Hubbaard, K.O.Hodgson, R.A.Register, S.L.Cooper. *Macromolecules*, **21**, 1698 (1998)
41. W.J.MacKnight, W.P.Taggart, R.S.Stein. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **45**, 113 (1974)
42. E.J.Roche, R.S.Stein, T.P.Russell, W.J.MacKnight. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1497 (1981)
43. M.Gauthier, A.Eisenberg. *Macromolecules*, **23**, 2066 (1990)
44. R.B.Moore, D.Bittencourt, M.Gauthier, C.E.Williams, A.Eisenberg. *Macromolecules*, **24**, 1376 (1991)
45. H.Lei, Y.Zhao. *Polym. Bull.*, **31**, 645 (1993)
46. Y.Zhao, H.Lei. *Macromolecules*, **27**, 4525 (1994)
47. P.Roche, Y.Zhao. *Macromolecules*, **28**, 2819 (1995)
48. G.Yuan, Y.Zhao. *Polymer*, **36**, 2725 (1995)
49. Y.Zhao, G.Yuan, P.Roche. *Polymer*, **40**, 3025 (1999)
50. A.Wiesemann, R.Zentel, T.Pakula. *Polymer*, **33**, 5315 (1992)
51. M.Brehmer, A.Wiesemann, R.Zentel, K.Siemensmeyer, G.Wagenblast. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **34**, 708 (1993)
52. A.Wiesemann, R.Zentel. *Liq. Cryst.*, **14**, 1925 (1993)
53. M.Brehmer, A.Wiesemann, E.Wischerhoff, R.Zentel. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **254**, 405 (1994)
54. A.Wiesemann, R.Zentel, G.Lieser. *Acta Polym.*, **46**, 25 (1995)
55. G.Wilbert, R.Zentel. *Macromol. Symp.*, **117**, 229 (1997)
56. Д.А.Пебалк. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2003
57. Е.Б.Барматов, Д.А.Пебалк, М.В.Барматова, В.П.Шибает. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, 1281 (1999)
58. Е.Б.Барматов, Д.А.Пебалк, М.В.Барматова, В.П.Шибает. *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 369 (2000)
59. Е.Б.Барматов, М.В.Барматова, Т.Е.Гроховская, В.П.Шибает. *Polym. Sci. A*, **40**, 295 (1998)
60. Е.Б.Барматов, Д.А.Пебалк, М.В.Барматова, В.П.Шибает. *J. Polym. Sci., Part A*, **39**, 3953 (2001)
61. Е.Барматов, А.Просвирин, М.Барматова, Ю.Г.Галыметдинов, W.Naase, V.Shibaev. *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 281 (2000)
62. Е.Б.Барматов, Д.А.Пебалк, А.В.Просвирин, М.В.Барматова, Ю.Г.Галыметдинов, В.П.Шибает. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 252 (2001)
63. Е.Б.Барматов, Д.А.Пебалк, М.В.Барматова, В.П.Шибает. *Polymer*, **43**, 2875 (2002)
64. Д.А.Пебалк, Н.В.Ковал, М.В.Барматова, Е.Б.Барматов, В.П.Шибает. In *Proceedings of the 4th International Symposium «Molecular Order and Mobility in Polymer Systems»*. St. Petersburg, 2002. P. 096
65. N.A.Nikonorova, T.I.Borisova, E.B.Barmatov, D.A.Pebalk, R.Diaz-Calleja. *Polymer*, **45**, 1555 (2004)

66. S.G.Polushin, S.K.Filippov, D.A.Pebalk, E.B.Barmatov. In *Proceedings of the 7th European Conference on Liquid Crystals*. Spain, 2003. P. 78
67. Е.Б.Барматов, Д.А.Пебалк, М.В.Барматова, В.П.Шибяев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 53 (2001)
68. К.Накамото. *ИК-Спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Мир, Москва, 1991
69. С.Г.Полушин, А.Б.Мельников, Г.Е.Полушина, Е.Б.Барматов, В.П.Шибяев, А.В.Лезов, Е.И.Рюмцев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 817 (2001)
70. А.Р.Хохлов, Е.Е.Дормидонтова. *Успехи физ. наук*, **167**, 113 (1997)
71. I.A.Nyrkova, A.R.Khokhlov, M.Doi. *Macromolecules*, **26**, 3601 (1993)
72. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. *Современная неорганическая химия*. Т. 3. Мир, Москва, 1969
73. A.Weiss, H.Witte. *Magnetochimie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1973
74. W.Haase, K.Griesar, C.Erasmus-Buhr. *MRS Symp. Proc.*, **247**, 445 (1992)
75. B.Zhang, S.Guo, B.Shao. *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1555 (1998)
76. H.A.Al-Salah, K.C.Frisch, H.X.Xiao, J.A.McLean Jr. *J. Polym. Sci., Part A*, **25**, 2127 (1987)
77. D.Tsiourvas, C.M.Paleos, A.Skoulios. *Macromolecules*, **30**, 7191 (1997)
78. C.M.Paleos, D.Tsiourvas. P.Dais. *Liq. Cryst.*, **5**, 1747 (1989)
79. S.Ujiie, K.Iimura. *Chem. Lett.*, 995 (1990)
80. S.Ujiie, Y.Tanaka, K.Iimura. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **225**, 339 (1993)
81. C.G.Bazuin, F.A.Brandys, T.M.Eve, M.Plante. *Macromol. Symp.*, **84**, 183 (1994)
82. C.G.Bazuin, T.Amir. *Macromolecules*, **28**, 8877 (1995)
83. C.G.Bazuin. In *Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals*. (Ed. W.Brostow). Chapman and Hall, London, 1998
84. Е.В.Корниенко, Т.И.Сычева, С.А.Купцов, В.С.Безбородов, Т.Л.Лебедева, Р.В.Тальрозе, Н.А.Платэ. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **34**, 132 (1992)
85. Р.В.Тальрозе, Н.А.Платэ. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **36**, 1766 (1994)
86. R.V.Talroze, S.A.Kuptsov, T.I.Sycheva, V.S.Bezborodov, N.A.Plante. *Macromolecules*, **25**, 8689 (1995)
87. T.L.Lebedeva, G.A.Shandryuk, T.I.Sycheva, V.S.Bezborodov, R.V.Talroze, N.A.Plante. *J. Mol. Struct.*, **354**, 89 (1995)
88. Р.В.Тальрозе, И.М.Моргун, В.П.Шибяев, Н.А.Платэ. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **19**, 765 (1977)
89. Е.Б.Барматов, М.В.Барматова, Т.Б.Ченская, Т.Е.Гроховская, В.П.Шибяев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **41**, 448 (1999)
90. E.B.Barmatov, M.V.Barmatova, T.Chenskaya, V.P.Shibaev. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **332**, 2941 (1999)
91. Е.Б. Барматов, А.В. Медведев, С.А.Иванов, М.В.Барматова, В.П.Шибяев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **43**, 261 (2001)
92. Е.Б.Барматов, А.В.Медведев, С.А.Иванов, В.П.Шибяев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **44**, 61 (2002)
93. E.B.Barmatov, M.V.Barmatova, V.P.Shibaev. In *Proceedings of the 17th International Liquid Crystal Conference*. Strasbourg, 1998. P. 1
94. И.П.Михайлапов, А.В.Медведев, С.А.Иванов, Е.Б.Барматов, В.П.Шибяев. В кн. *Сборник докладов 10-ой Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем»*. Яльчик, 2003. С. 185
95. V.P.Shibaev, S.G.Kostromin, S.A.Ivanov. *Polymers as Electrooptical Active Media*. (Ed. V.P.Shibaev). Springer-Verlag, Berlin, 1996
96. G.Wilbert, A.Wiesemann, R.Zentel. *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3771 (1995)
97. G.Wilbert, R.Zentel. *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3259 (1996)
98. G.Wilbert, S.Traud, R.Zentel. *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 3769 (1997)
99. M.Pabmann, G.Wilbert, D.Cochin, R.Zentel. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 179 (1998)
100. B.Zhang, R.A.Weiss. *J. Polym. Sci., Part A*, **30**, 91 (1992)
101. C.E.Williams, T.P.Russel, R.Jerome, J.Horriion. *Macromolecules*, **19**, 2877 (1986)
102. J.F.Gohy, P.Vanhooorne, R.Jerome. *Macromolecules*, **29**, 3376 (1996)
103. J.F.Gohy, R.Jerome, G.V.Bossche, R.Sobry. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1791 (1998)
104. J.F.Gohy, R.Jerome, G.V.Bossche, R.Sobry. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 2205 (1998)
105. J.F.Gohy, R.Jerome. *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1061 (2001)
106. J.Ruokolainen, R.Makinen, M.Tokkeli, M.Makela, R.Serimaa, G.ten Brinke, O.Ikkala. *Science*, **280**, 557 (1998)
107. T.Kaneko, K.Yamaoka, J.P.Gong, Y.Osada. *Macromolecules*, **33**, 412 (2000)
108. K.Yamaoka, T.Kaneko, J.P.Gong, Y.Osada. *Macromolecules*, **34**, 1470 (2001)
109. T.Kaneko, H.Nagasawa, J.P.Gong, Y.Osada. *Macromolecules*, **37**, 187 (2004)
110. *Polymer Sensors and Actuators*. (Eds Y.Osada, D.De Rossi). Springer-Verlag, Berlin, 2000

LIQUID CRYSTALLINE IONOMERS AS A NEW CLASS OF MESOMORPHOUS POLYMERIC SYSTEMS

D.A.Pebalk, E.B.Barmatov, V.P.Shibaev

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939–3132*

Data on the synthesis, structure and physicochemical properties of liquid-crystalline ionomers, a new class of mesomorphic polymeric compounds, are summarised. The main classes of the liquid-crystalline ionomers studied to date (including comb-like and linear) and liquid-crystalline chelato-telechelics are considered. It is demonstrated that the ionomer phase state and structure are determined by the ability of ion pairs to form stable ionic aggregates. A new model of the structural organisation of liquid-crystalline ionomers is proposed.

Bibliography — 110 references.

Received 12th May 2004