

УДК 541.64:536.4

КУБИЧЕСКАЯ ФАЗА В СИСТЕМЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ДЕНДРИМЕР ТРЕТЬЕЙ ГЕНЕРАЦИИ + ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД

В.И. Кленин, Ю.В. Панина

Саратовский государственный университет,
кафедра полимеров
E-mail: KleninVI@info.sgu.ru

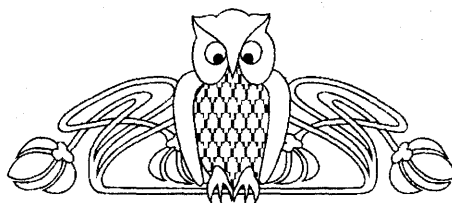
В двухкомпонентной системе CCl_4 + жидкокристаллический дендример третьей генерации с цианобифенильными мезогенными группами обнаружена лиотропная кубическая жидкокристаллическая фаза, устойчивая в широкой области температур (0–90°C) и концентраций дендримера (1.7–36.5 мас.%). Концентрационный фазовый переход из изотропного раствора в жидкокристаллическое состояние зафиксирован методом вискозиметрии.

Realization of the Cubic LC Phase in the Binary System CCl_4 + an LC Third-Generation Dendrimer

V.I. Klenin, Yu.V. Panina

A lyotropic cubic LC phase stable in wide ranges of temperature (0–90°C) and dendrimer concentration (1.7–36.5 wt %) was detected in the binary system CCl_4 + an LC third-generation dendrimer with cyanobiphenyl mesogenic groups. A concentration phase transition from an isotropic solution to an LC state was observed by means of viscometry.

На сегодняшний день известно лишь несколько веществ, образующих устойчивую кубическую мезофазу, поскольку данный тип



надмолекулярного порядка предполагает наличие centrosymmetricheskikh структурных элементов. Между тем молекулы мезогенных веществ, как правило, анизометричны, что приводит к анизотропии межмолекулярного взаимодействия, а следовательно, к появлению ориентационной упорядоченности и анизотропии свойств жидкокристаллической (ЖК) фазы. Для кубической ЖК-фазы характерно отсутствие анизотропии макроскопических свойств.

Теоретически возможность существования кубической ЖК-фазы была предсказана в работах [1, 2] с учетом того, что структурные элементы кубической мезофазы должны иметь форму “ежей” с некоторым количеством исходящих из центра лучей. Экспериментальное подтверждение наличия кубической ЖК-фазы было получено для ряда трехкомпонентных систем ЖК + низкомолекуляр-



ная жидкость + ПАВ, а также для плотной упаковки молекул переохлажденной жидкости [2]. В лиотропных ЖК структурным элементом кубической решетки являются мицеллы. С увеличением концентрации мицелл наблюдается фазовый переход в кубическую ЖК-фазу, что в ряде случаев даже приводит к образованию гелевой сетки.

В последние годы получен новый класс кремнийорганических мезогенных соединений, молекулы которых имеют дендритную структуру – ЖК-дендримеры [3–5]. Карбосилановые ЖК-дендримеры представляют собой сильно разветвленные полимеры и олигомеры, состоящие из гибкой карбосилановой матрицы и 2^{n+2} (n – номер генерации) жестких мезогенных групп, соединенных с матрицей посредством алифатических спейсеров $(CH_2)_x$. В конденсированном состоянии такие ЖК-дендримеры обычно образуют различные смектические и колончатые структуры, что обусловлено способностью их молекул принимать вытянутую или дискообразную конформацию в зависимости от номера генерации и длины алифатического фрагмента. В настоящее время получены также дендримеры, проявляющие ЖК-свойства не за счет взаимодействия мезогенных групп, а по другим причинам. Так, серия сферических супрамолекулярных дендримеров образует термотропную кубическую ЖК-фазу за счет микрофазового разделения между ароматической полярной внутренней частью молекул дендримеров и их алифатическими неполярными поверхностными группами.

В настоящей работе изучали карбосилановый ЖК-дендример третьей генерации (G-3) с цианобифенильными концевыми группами, присоединенными к дендритной матрице через ундециленовый спейсер $-(CH_2)_{10}COO-$, структурная формула которого показана на рис. 1. Синтез дендримера приведен в работе [3]. ЖК-состояние конденсированного G-3 реализуется в области температур 22.5–92°C. При 57°C осуществляется фазовый переход G-3 из смектической С в смектическую А фазу.

Методом отношения объемов фаз нами была получена диаграмма состояния системы G-3 + CCl_4 в координатах температура –

концентрация ($T-c$) в области концентраций G-3 $c \leq 55$ мас.% и области температур 0–90°C (рис. 2) [6]. Отношение объемов фаз в этом диапазоне температур измеряли для системы с концентрацией дендримера 2, 3, 7, 10, 44 и 55 мас.%. Исследование текстуры фаз проводили с помощью поляризационного микроскопа.

На диаграмме состояния можно выделить три области. В интервале концентраций $c \leq 1.7$ мас.% и температур $0 \leq T \leq 90^\circ C$ система представляет собой изотропный раствор дендримера в CCl_4 (фаза I). В области концентраций G-3 $1.7 \leq c \leq 36.5$ мас.% диаграмма состояния представляет собой вертикальную полосу (коридор), где сосуществуют фазы I и II с концентрациями $c_I = 1.7$ и $c_{II} = 36.5$ мас.% соответственно. Концентрации фаз определяли по сухому остатку. Наличие коридора двухфазного состояния характерно для диаграмм состояния систем ЖК-полимер + низкомолекулярная жидкость [7–10] и указывает на разделение типа жидкость – ЖК, хотя все известные теоретические и экспериментальные диаграммы состояния получены для систем с палочкообразными макромолекулами. Фаза II в таких системах непременно является анизотропной жидкокристаллической.

Диаграмма состояния системы ЖК-дендример G-3 + CCl_4 имеет принципиальные отличия [6].

1. Для всех известных систем ЖК-полимер + низкомолекулярная жидкость отношение концентраций границ коридора двухфазности $c_I/c_{II} \leq 2$, тогда как для системы G-3 + CCl_4 $c_I/c_{II} = 4$ (!). Таким образом, двухфазное состояние устойчиво в широкой области концентраций.

2. Границы коридора вертикальны во всей исследуемой области температур, что свидетельствует о термодинамической эквивалентности всех конфигуративных точек коридора и устойчивости двухфазного состояния во всей области температур 0–90°C. Эти особенности, скорее всего, обусловлены дендритной структурой молекул G-3 и свидетельствуют о необычной устойчивости концентрированной фазы II.

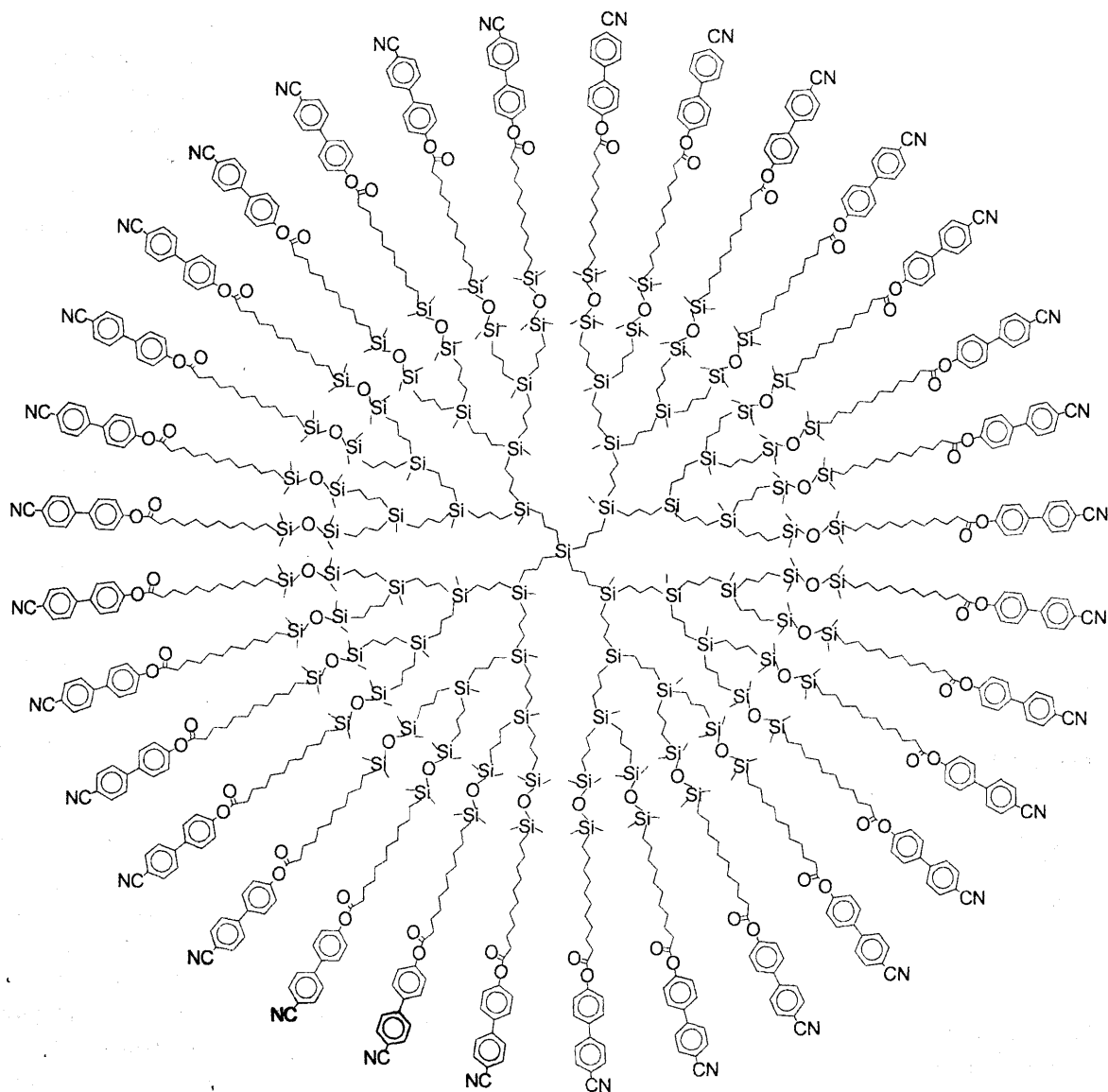


Рис.1. Структурная формула ЖК-дендримера 3-й генерации

3. Фаза II не обладает ярко выраженным рассеянием света и визуально прозрачна. Кроме того, по данным поляризационно-микроскопических наблюдений, фаза II оптически изотропна. Фазу II исследовали под микроскопом в специальных герметичных кюветах толщиной 1.7 и 5.0 мм. Образец вращали в плоскости, перпендикулярной направлению падения света, а также под углом к нему, наблюдали процесс течения и перемешивания фазы II в кювете, но двулучепреломления не обнаружили. Таким образом, фаза II системы G-3 + CCl_4 оптически изотропна. Вид коридора двухфазного состоя-

ния, характерный для разделения типа жидкость – ЖК, и необыкновенная устойчивость концентрированной фазы II позволили предположить наличие в ней ЖК-упорядочения. Единственно возможная оптически изотропная ЖК-структура в случае нехиральных молекул – кубическая ЖК-упаковка.

Кубическая ЖК-фаза не проявляет диэлектрической и магнитной анизотропии, но обладает необычными вязко-упругими свойствами [10]. Вискозиметрия является одним из методов идентификации фазового перехода из изотропная жидкость → жидкий кристалл [11–14]. Переход в ЖК-состояние для термо-

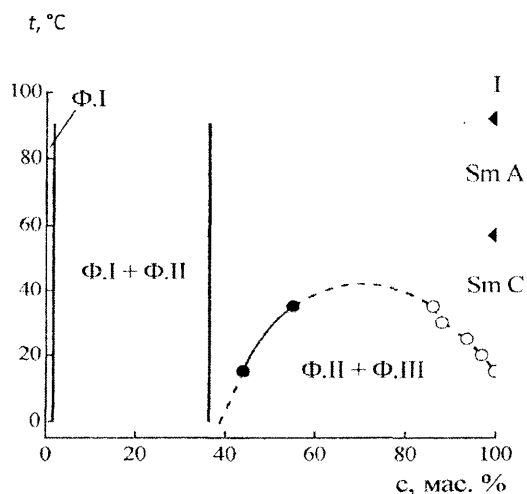


Рис.2. Диаграмма состояния системы ЖК-дендример 3-й генерации + CCl_4

тропных систем фиксируется как резкий максимум на температурной зависимости вязкости, для лиотропных – как максимум на концентрационной зависимости.

На рис. 3 показана зависимость удельной приведенной вязкости $\eta_{sp}/c = f(c)$ системы G-3 + CCl_4 в области концентраций дендримера 1–2 мас.%. Измерения вязкости проводили на вискозиметре Оствальда при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Поскольку внутри коридора двухфазного состояния все конфигуративные точки термодинамически эквивалентны и отвечают условиям сосуществования фаз I и II, измерения вязкости можно было проводить при любой температуре в интервале $0-90^\circ\text{C}$.

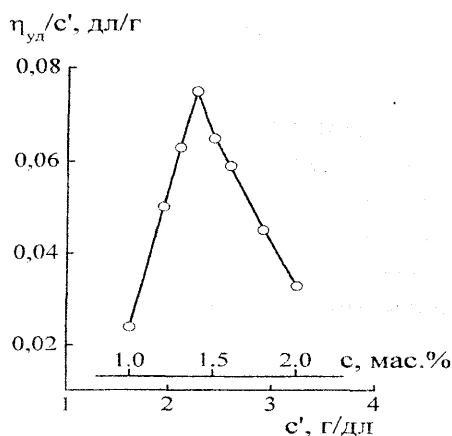


Рис. 3. Зависимость удельной приведенной вязкости системы G-3 + CCl_4 от концентрации

Как видно (рис. 3), кривая имеет резкий излом (максимум) при $c = 1.4$ мас.%, что соответствует моменту начала выделения второй фазы [12–14]. Концентрация $c = 1.4$ мас.% является границей потери устойчивости изотропной фазы. Это значение близко к составу изотропной фазы I в условиях двухфазного равновесия, определенному по сухому остатку ($c_1 = 1.7$ мас.%) [6]. Дальнейшее снижение вязкости с ростом концентрации G-3 обусловлено уменьшением степени дисперсности системы за счет коалесценции частиц фазы II.

Таким образом, экспериментально установлено, что фаза II обладает явным жидкокристаллическим надмолекулярным порядком, а концентрационный фазовый переход из фазы I в фазу II является переходом изотропная жидкость → ЖК. ЖК-фаза II оптически изотропна, а следовательно относится к кубическим жидким кристаллам.

Таким образом, нами обнаружена кубическая ЖК-фаза в системе ЖК-дендример третьей генерации + CCl_4 , устойчивая в широкой области температур ($0-90^\circ\text{C}$) и концентраций дендримера (1.7–36.5 мас.%).

Дальнейшее исследование системы G-3 + CCl_4 методом отношения объемов фаз показало, что в области концентраций G-3 36.5–55 мас.% система разделяется на фазы II и III. Фаза III по данным поляризационной микроскопии обладает ярко выраженной оптической анизотропией, а по составу и текстуре близка к конденсированному дендримеру [6]. Оптическая анизотропия предполагает анизотропию формы молекул дендримера в фазе III, которая реализуется вследствие гибкости карбосилановой матрицы. Области существования фазы II и сосуществования фаз II и III типичны для диаграмм состояния систем ЖК-полимер + низкомолекулярная жидкость и обусловлены мезогенными свойствами молекул G-3.

Библиографический список

1. Кац Е.И. Новые типы упорядочения в жидких кристаллах // УФН. 1984. Т.142, №1. С.99.
2. Nelson D., Toner J. Bond-orientational order, dislocation loops, and melting of solids and smectic-A liquid crystals // Phys. Rev. 1981. B.24. P.363.



3. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И. и др. Синтез карбосилановых жидкокристаллических дендримеров первой-пятой генерации, содержащих концевые цианобифенильные группы // Высокомолек. соед. А. 1998. Т.40, №8. С. 1253.
4. Boiko N., Zhu Xiaomin, Vinokur R. et al. New carbosilane ferroelectric liquid crystalline dendrimers // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. and Technol. A. 2000. Vol.352. P.343.
5. Richardson R.M., Whitehouse I.J., Ponomarenko S.A. et al. X-ray diffraction from liquid crystalline carbosilane dendrimers // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1999. Vol.330. P.167.
6. Кленин В.И., Панина Ю.В., Яроцкий В.И. и др. Диаграмма состояния системы ЖК-дендример третьей генерации + четыреххлористый углерод // Высокомолек.соед. А. 2001. Т.43, №5. С.826.
7. Жидкокристаллические полимеры / Волохина А.В., Годовский Ю.К., Кудрявцев Г.И. и др.; Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. 416 с.
8. Flory P.J. Phase equilibria in solution of rod-like particles // Proc. Roy. Soc. A. 1956. Vol.234. P.73.
9. Onsager L. The effect of shape on the interaction of colloidal particles // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1949. Vol.51. P.627.
10. Khokhlov A.R. Liquid-crystalline ordering in the solution of semiflexible macromolecules // Phys. Lett. A. 1978. Vol.68. P.135.
11. Новлева М.М., Папков С.П., Милькова Л.П. и др. Температурно-концентрационные границы жидкокристаллического состояния поли-п-бензамида // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т.19. С.830.
12. Капустин А.П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 368 с.
13. Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Папков С.П. и др. Вискозиметрические критерии перехода растворов поли-п-бензамида в жидкокристаллическое состояние. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т.16. С.169.
14. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977. 240 с.