

УДК 543.544

С. В. Блохина, М. В. Ольхович, А. В. Шаропова, Н. В. Усольцева*

**БИНАРНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНИМИНОВОГО ДЕНДРИМЕРА
И *n-n*-ПЕНТИЛОКСИ-*n'*-ЦИАНОБИФЕНИЛА
I. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

**BINARY LIQUID CRYSTALLINE SYSTEMS COMPOSED
OF POLY(PROPYLENE IMINE) DENDRIMER
AND *p-n*-PENTYLOXY-*p'*-CYANOBIPHENYL
I. PHASE EQUILIBRIA AND SORPTION PROPERTIES**

Российская академия наук, Институт химии растворов
153045 Иваново, ул. Академическая, 1. E-mail: svb@isc-ras.ru

*Ивановский государственный университет, НИИ Наноматериалов
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

*Методами термомикроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и обращенной газовой хроматографии исследованы бинарные смеси на основе жидкокристаллического полипропилениминового дендримера и нематического *n-n*-пентилокси-*n'*-цианобифенила. Обнаружено существование устойчивой колончатой фазы в широком интервале температур и концентраций компонентов. Зависимости объемов удерживания сорбатов от состава бинарной системы имеют максимум при добавлении 10 мас. % *n-n*-пентилокси-*n'*-цианобифенила.*

Ключевые слова: жидкие кристаллы, дендример, *n-n*-пентилокси-*n'*-цианобифенил, фазовая диаграмма, дифференциальная сканирующая калориметрия, диаграмма удерживания.

*A binary system composed of the liquid crystalline poly(propylene imine) dendrimer and nematic *p-n*-pentyloxy-*p'*-cyanobiphenyl has been studied by thermomicroscopy, differential scanning calorimetry and inverse gas chromatography. In this system, there is the columnar phase being stable within broad ranges of temperature and component ratio. Dependences of the retention volumes of the solutes on composition of the sorbents are found to exhibit the maximum at 10 mas. % *p-n*-pentyloxy-*p'*-cyanobiphenyl.*

Key words: liquid crystals, dendrimer, *p-n*-pentyloxy-*p'*-cyanobiphenyl, phase diagram, differential scanning calorimetry, retention diagram.

Среди органических веществ существует несколько классов соединений, обладающих отчетливой геометрической анизотропией молекул – полимеры и жидкие кристаллы, удачное сочетание индивидуальных свойств которых обуславливает интерес исследователей к системам на их основе [1]. Дендримеры относятся к специфическому классу высокомолекулярных соединений, молекулы которых представляют собой высокоупорядоченные пространственно гиперразветвленные, топологически полностью ациклические образования [2]. Молекулы дендримеров, которые имеют трехмерную

геометрию, могут организовываться в надмолекулярные ансамбли, в том числе, обладающие жидкокристаллическим порядком [3].

Индивидуальные дендримеры и системы на их основе могут быть использованы в качестве контейнеров для иммобилизации химических объектов и как классические образования «ядро – оболочка» для создания организованных слоев различной химической природы. В связи с этим перспективными областями применения указанных систем является катализ, доставка целевого компонента, создание функциональных наноборков для оптоэлектроники и т. д. [4]. Большинство областей применения дендримеров связано с использованием композитов или растворов, что ставит задачу изучения внутренней структуры макромолекул, их конформационной подвижности и доступности химических групп для различных взаимодействий. При создании композиционных материалов на основе смесей дендримеров с жидкими кристаллами, так же, как и в случае полимеров, возможно диспергирование мезогенов в дендритную матрицу или введение дендримеров в упорядоченную жидкокристаллическую структуру [5, 6]. Актуальность исследования взаимосвязи химического строения компонентов в смесях дендримеров с низкомолекулярными жидкими кристаллами, межмолекулярных взаимодействий и условий фазового состояния обусловлена необходимостью оптимизации состава композитов и определением перспектив их дальнейшего использования.

Метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) применяется при изучении физико-химических свойств индивидуальных соединений или смесей веществ на основании хроматографических параметров удерживания [7]. В этом варианте газовой хроматографии исследуемые системы используются как неподвижные фазы, а в качестве сорбатов применяют тестовые летучие вещества, взаимодействия которых с неподвижной фазой существенно зависят от ее химического состава, фазового состояния и структуры. В настоящее время модифицирующее влияние соединений различной химической природы на свойства дендримеров практически не изучено. Учитывая, что каламитные мезогены обладают молекулярной анизотропией, можно ожидать их высокой ориентационной корреляции с отдельными сегментами высокомолекулярного соединения, изменения подвижности макромолекул, плотности их упаковки, локализации низкомолекулярного компонента в виде доменов и вследствие этого, образования сложных супрамолекулярных структур с необычными физико-химическими свойствами [8].

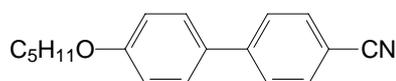
Цель настоящей работы состояла в исследовании фазового состояния и сорбционных свойств бинарных систем мезоморфный полипропилениминовый дендример второй генерации – нематический *n-n*-пентилокси-*n*'-цианобифенил.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся полипропилениминовый дендример второй генерации (G2), структурная формула которого представлена на рис. 1.

Жидкокристаллический дендример синтезирован дивергентным методом в университете г. Байройт (Германия) [9]. Определение чистоты и идентификацию соединения проводили методами элементного анализа, термогравиметрии, ИК-, ¹H-ЯМР-, масс- и электронной спектроскопии.

В качестве низкомолекулярного жидкого кристалла использовали *n-n*-пентилокси-*n*'-цианобифенил (5OCB) фирмы BDH Ltd. Структурная формула мезогена приведена ниже:



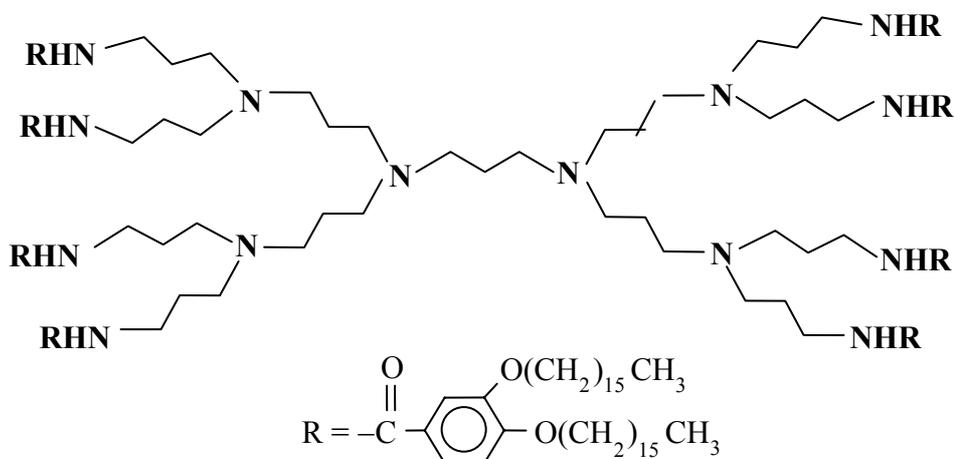


Рис. 1. Структурная формула дендримера G2

Фазовое поведение полипропилениминовых дендримеров исследовали методом ДСК на приборе «Diamond DSC» фирмы Perkin-Elmer в интервале $-6 + 160$ °С. Скорость нагревания и охлаждения составляла 10 К/мин, масса образцов 5 – 10 мг.

Оптические исследования текстур и определение температур фазовых переходов проводили с помощью микроскопа «Leitz LaborLux 12 Pol» со скрещенными поляризаторами и нагревательным столиком «Mettler FP-82» с программным блоком. Температуру фазовых переходов измеряли в циклах нагревания и охлаждения при скорости изменения температуры 2 К/мин. Точность измерения температуры 0,2 °С.

Сорбционные свойства *n*-алканов изучали на газовом хроматографе «Chrom-5» (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Точность термостатирования составляла 0,1 градус. Мезогены наносили на твердый носитель Chromaton N-AW (0,125 – 0,160 мм, «Chemapol», Чехия) в количестве 10 мас. % путем упаривания из раствора тетрагидрофурана. Полученным сорбентом под вакуумом заполняли стеклянную микронасадочную колонку размером 0,4 м x 1 мм. Колонку кондиционировали в течение 6 ч при максимальной температуре 405 К. Газ-носитель – гелий. Расход гелия измеряли пенным расходомером при каждой температуре по окончании определения времени удерживания сорбата. В работе использовали микрошприц («Hamilton», Швейцария) объемом 1 мкл. «Мертвое время» удерживания определяли по метану. Времена удерживания регистрировали интегратором ИТ-2 с погрешностью не более 0,01 с. Измерения проводили в пяти параллельных опытах с отклонением от среднего значения не более 0,5 %. Критериями того, что эксперимент выполнялся именно в области закона Генри, служили независимость времен удерживания сорбатов от величины вводимой в колонку пробы и симметричность хроматографических пиков [10].

Результаты и обсуждение

Жидкие кристаллы класса алкоксизамещенных цианобифенилов являются соединениями хорошо изученными различными физико-химическими методами, в том числе методом ОГХ [11]. Соединения данного класса используются в качестве фрагментов при дизайне новых дендритных мезогенов, а в смесях с термотропными пропилениминовыми дендимерами рекомендованы для применения в электрооптических устройствах [6]. Выбор 5ОСВ как компонента смешанного сорбента обусловлен близкими температурами существования нематической фазы каламитного мезогена и колончатой фазы дендимера.

На рис. 2 представлен фрагмент фазовой диаграммы исследуемой бинарной системы в области концентраций низкомолекулярного жидкого кристалла, не превышающих 40 мас. % 5ОСВ, что соответствует точке эвтектики. Полная фазовая диаграмма представлена в работе [12]. Увеличение содержания 5ОСВ в структуре дендимера приводит к небольшому снижению температур плавления и к значительному понижению температур просветления бинарных смесей по сравнению с индивидуальным дендимером, следствием чего является сужение температурного интервала существования колончатой фазы. Известно, что стерические эффекты существенно влияют на фазовое состояние бинарных систем низкомолекулярных соединений с мезогенами [13]. Вероятно, наличие жесткого бифенильного фрагмента в молекулах каламитного мезогена и склонность молекул 5ОСВ к антипараллельной ассоциации создают препятствия для возникновения ориентационной и конформационной корреляции с концевыми заместителями дендимера, что вызывает разрушение колончатой фазы дендимера и одновременно способствует формированию супрамолекулярной доменной структуры «колончатая фаза дендимера – нематическая фаза 5ОСВ».

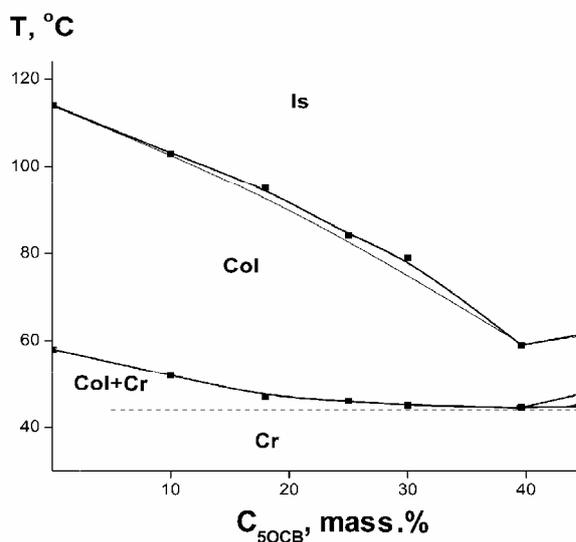


Рис. 2. Фрагмент фазовой диаграммы бинарной системы G2 – 5ОСВ

Наблюдаемые особенности фазового состояния можно объяснить в рамках концепции микросегрегации: структурно отличающиеся низкомолекулярные мезогены образуют отдельную «обогащенную» ими микрофазу, не препятствуя локальному двумерному упорядочению алкильных заместителей дендимера. Экспериментальное под-

тверждение доменной структуры смесей жидкокристаллического полипропилениминового дендримера с нематическим алкоксицианобифенилом приведено в работе [6].

Температуры фазовых переходов исследуемых жидких кристаллов и их бинарных смесей (I – III), определенные методами термомикроскопии и ДСК, представлены в таблице.

Температуры фазовых переходов жидких кристаллов и бинарных смесей на их основе

Сорбент	Температуры фазовых переходов, °С
G2	Cr 58 Col 114 Is
5OCB	Cr 53 N 68 Is
G2+5% 5OCB (I)	Cr 56 Col 108 Is
G2+10% 5OCB (II)	Cr 55 Col 102 Is
G2+25% 5OCB (III)	Cr 48 Col 86 Is

Обозначения: Cr – кристаллическая фаза; Col – гексагональная колончатая мезофаза, I – изотропная фаза.

Калориметрические измерения показали, что наибольший эндотермический эффект наблюдается при плавлении индивидуального дендримера в колончатую фазу – 55,9 Дж/г (рис. 3). Введение 5OCB в структуру дендримера приводит к уменьшению энтальпии фазового перехода из застеклованного состояния в мезоморфное: 41,2 и 31,4 Дж/г для смесей II и III, соответственно. При этом формы пиков ДСК и температуры плавления смесей по сравнению с индивидуальным дендримером изменяются незначительно. Переходу из жидкокристаллического состояния в изотропное отвечает гораздо более слабый эндотермический эффект: 1,0 Дж/г для индивидуального дендримера, 0,4 и 0,3 Дж/г для смесей II и III, соответственно. При этом температура просветления снижается весьма значительно, что соответствует данным термомикроскопии (рис. 2).

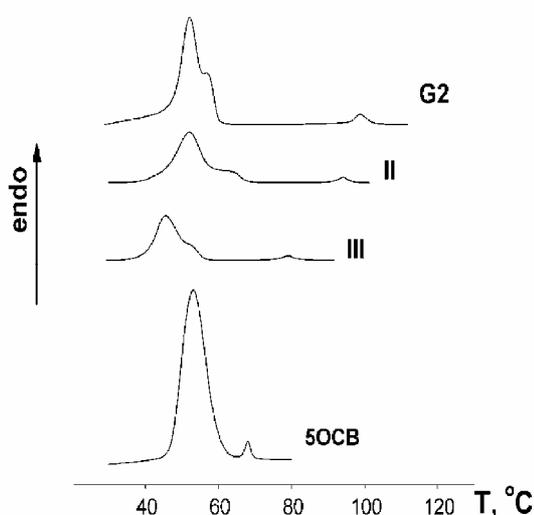


Рис. 3. ДСК кривые G2, 5OCB и бинарных смесей II, III

Таким образом, диаграмма состояния бинарных систем дендимер – 5ОСВ обнаруживает ряд особенностей: жидкокристаллическая фаза, имеющая сложную надмолекулярную упаковку из глобулярных и палочкоподобных молекул, проявляет устойчивость в широкой области температур и концентраций. Устойчивость надмолекулярной структуры колончатая фаза дендимера – нематическая фаза 5ОСВ обусловлена наличием свободных пустот в макромолекулах дендимера, что обеспечивает проникновение молекул 5ОСВ без значительных стерических затруднений.

Далее методом газо-жидкостной хроматографии были изучены сорбционные свойства *n*-алканов на дендимере, 5ОСВ, а также на смешанных неподвижных фазах I – III. Первичными расчетными параметрами, полученными по данным газохроматографического эксперимента, являются удельные объемы удерживания (V_g^T) сорбатов:

$$V_g^T = (t_R - t_M) F_{p,T} j_3^2 \frac{273}{T} / W_L,$$

где t_R и t_M – времена удерживания сорбата и несорбирующегося компонента (метана), $F_{p,T}$ – объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки при температуре колонки T и давлении p на выходе из колонки, j_3^2 – коэффициент Джеймса-Мартина, W_L – масса неподвижной жидкой фазы в колонке.

Для всех сорбатов были получены температурные зависимости удельных объемов удерживания в колончатых и изотропных фазах исследуемых мезогенов. В качестве примера на рис. 4 представлены зависимости $V_g^T = f(T)$ для *n*-гептана. Приведенные данные отражают фазовые превращения из колончатой фазы в изотропную жидкость, происходящие в сорбентах при повышении температуры. Для смешанных сорбентов, содержащих добавки 5ОСВ в дендимере, газохроматографическим методом обнаружено небольшое уменьшение температур просветления, что соответствует данным поляризационной термомикроскопии и ДСК (рис. 2, 3).

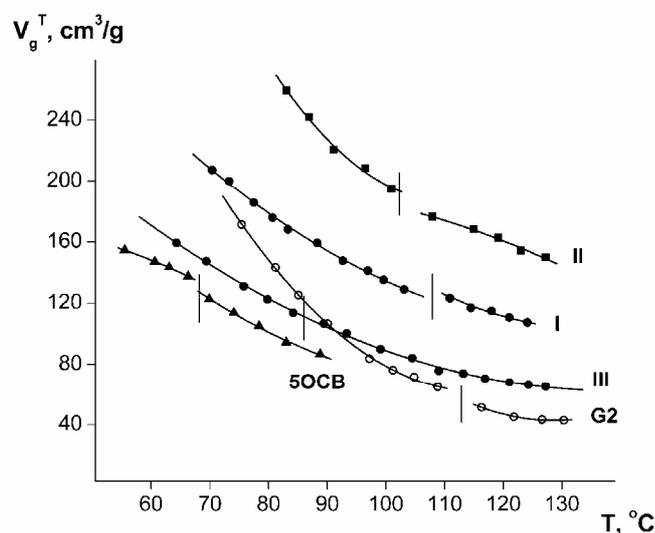


Рис. 4. Диаграмма удерживания *n*-гептана на сорбентах G2, 5ОСВ и I – III

Приведенные данные свидетельствуют, что механизм удерживания в изученных системах газообразный сорбат – жидкокристаллический сорбент определяется составом, фазовым состоянием дендимера и его совместимостью с низкомолекулярным мезогеном. Установлено, что существенные физико-химические различия молекул денд-

римера и 5ОСВ привели к положительному отклонению свойств бинарных систем от аддитивности. Вероятно, значительное возрастание сорбционной емкости смешанных фаз связано с нарушением упорядоченности колончатой структуры дендримера и возрастанием подвижности алкильных цепей макромолекул.

На графиках зависимостей V_g^T от состава сорбента наблюдается экстремум при 10 мас. % 5ОСВ в бинарной системе (рис. 5).

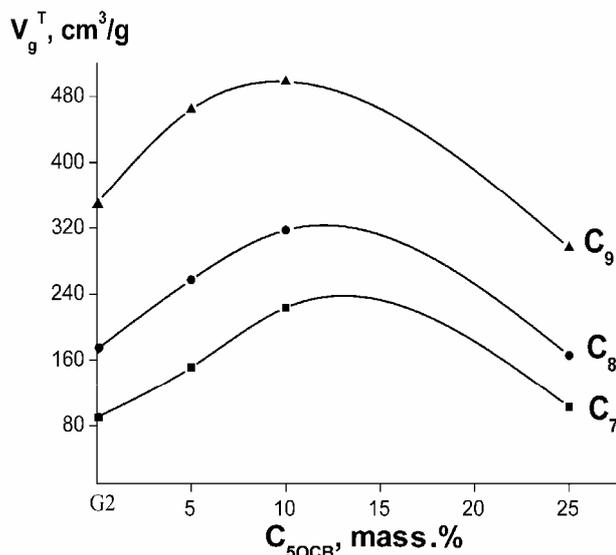


Рис. 5. Зависимость объемов удерживания *n*-алканов ($\text{C}_7 - \text{C}_9$) от состава бинарных сорбентов I – III при температуре 364 К

Как было установлено ранее [6], смеси полипропилениминовых дендримеров с нематическими жидкими кристаллами формируют сложную доменную структуру, при этом границами раздела доменов служат алкильные заместители макромолекул. Возможно, обнаруженное нами увеличение характеристик удерживания неполярных сорбатов при переходе от индивидуального дендримера к смеси с небольшим количеством 5ОСВ, обусловлено увеличением сорбции на границах раздела дендример – модификатор.

Заключение

Исследованы фазовые равновесия и сорбционные свойства неподвижных фаз бинарных систем мезоморфный полипропилениминовый дендример–нематический *n*-пентилокси-*n*'-цианобифенил. Глобулярный дендример и палочкоподобный низкомолекулярный мезоген формируют микрофазную доменную структуру в широкой области температур и концентраций компонентов. Способность композиционных сорбентов к удерживанию *n*-алканов зависит от фазового состояния и межмолекулярных взаимодействий исследуемых мезогенов. Существенные физико-химические различия между молекулами дендримера и 5ОСВ обуславливают отклонение свойств бинарных сорбентов от аддитивности: сорбционная емкость смешанных неподвижных фаз выше, чем индивидуальных компонентов. Зависимости объемов удерживания сорбатов от состава неподвижных фаз имеют экстремальный характер.



Список литературы

1. Платэ Н. А., Шибает В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М. : Химия, 1980. 303 с.
2. Newkome G. R., Moorefield C. N., Vogtle F. Dendritic Molecules : Concept, Synthesis, Perspectives. Weinheim: VCH, 1996. 564 p.
3. Пономаренко С. А., Бойко Н. И., Шибает В. П. // Высокомол. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1601 – 1608.
4. Аконова О. Б., Усольцева Н. В. Дискоотические мезогены: от мономеров к полимерам и дендримерам. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2010. 112 с.
5. Drzaic P. Liquid Crystal Dispersions. Singapore : World Scientific, 1995. 259 p.
6. Vaars M. W. P. L., van Boxtel M. C. W., Bastiaanse C. W. M. et al. // Adv. Mater. 2000. Vol. 12. P. 715 – 719.
7. Cazes J., Scott R. P. W. Chromatography theory. New York : Marcell Dekker, 2002. 367 p.
8. Dendrimers assemblies and nanocomposites: concepts, criteria, definitions / ed. Arshady Reza. London : Citrus Books, 2002.
9. Cameron J. H., Facher A., Lattermann G., Diele S. // Adv. Mater. 1997. Vol. 9. P. 398 – 403.
10. Руководство по газовой хроматографии / под ред. Э. Лейбниц, Х. Г. Штруппе. М. : Мир, 1988. Т. 2. 508 p.
11. Oweimreen G. A., Shihab A. K. // J. Chem. Eng. Data. 1994. Vol. 39. P. 266 – 270.
12. Блохина С. В., Усольцева Н. В., Ольхович М. В., Шаранова А. В. // Высокомол. соед. А. 2008. Т. 50. № 2. С. 1 – 7.
13. Chandrasekhar S. Handbook of Liquid Crystals / ed. by D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, Y.-W. Spiess, V. Vill. Weinheim : Wiley-VCH, 1998. Vol. 2B. P. 749 – 780.

Поступила в редакцию 1.09. 2011 г.