

УДК 541.64.536.4

А. И. Александров¹, Т. В. Пашкова^{1,2}, М. С. Груздев³

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИ(ПРОПИЛЕНИМИНОВОГО) ДЕНДРИМЕРА 2-ОЙ ГЕНЕРАЦИИ

¹ Ивановский государственный университет, ул. Ермака, д. 37/7, 153025 Иваново, Россия

² Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
проспект Строителей, д. 33, 153040 Иваново, Россия

³ Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, д. 1, 153045 Иваново, Россия
E-mail: anival@yandex.ru

Методом рентгеновской дифракции проведено исследование структуры жидкокристаллического поли(пропилениминового) дендримера второй (D2) генерации в температурном диапазоне от комнатной температуры до температуры плавления в изотропную фазу. Рассмотрено воздействие магнитного и электрического полей. Анализ дифракционных картин проводился с использованием хоземановской модели паракристалла. При определении параметров слоевых структур дендримера применялись структурное моделирование и дифракционные расчеты на моделях. Рассмотрено температурное поведение структурных параметров дендримера при фазовых превращениях. Установлено, что дендример имеет веерообразную конформацию. Дендример образует две жидкокристаллические фазы: SmI и N_C, но не кристаллизуется, а стеклуется со структурой предшествующей SmI фазы. Дендример не ориентируется магнитным 1,2 Т и постоянным электрическим 2 МВ/м полями. Идентификация ЖК-фаз дендримера и их структурные параметры имеют подтверждение дифракционными расчетами. Схема фазовых превращений дендримера: G → 55–66 °C → SmI → 101 °C → N_C → 274 °C → Iso. Фазовый переход SmI → N_C является переходом смешанного типа, переходом первого и второго рода. Ход температурного поведения структурных параметров в окрестности фазового перехода SmI → N_C и в окрестности области стеклования содержит признаки двухфазного поведения дендримера.

Ключевые слова: дендримеры, молекулярная конформация, жидкокристаллический полиморфизм, структурно-фазовые превращения.

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.3.84

A. I. Alexandrov¹, T. V. Pashkova^{1,2}, M. S. Gruzdev³

THE INVESTIGATION OF THE STRUCTURE-PHASE TRANSFORMATIONS OF POLY(PROPYLENE IMINE) DENDRIMER OF SECOND GENERATION

¹ Ivanovo State University, 37/7 Ermak St, Ivanovo, 153025, Russia

² Ivanovo Fire Rescuer Academy of GFS MES of Russia, 33 Stroiteley Av, Ivanovo, 153040, Russia

³ Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Academic St, 1, 153045, Ivanovo, Russia
E-mail: anival@yandex.ru

Liquid crystal poly(propylene imine) dendrimer of second generation (D2) was investigated by X-ray diffraction method in the range from room temperature to isotropic melting temperature. The effects of both magnetic and electric fields on an orientation of the dendrimer were considered. An analysis of diffraction patterns was carried out with the use of paracrystal model of Hosemann. Structural simulation and diffraction calculations of the models were used for determining the layer structure parameters of the dendrimer. Temperature behavior of

some structural parameters during phase transformations were considered. It was determined that the dendrimer has fan-shaped conformation and forms two liquid crystal phases: SmI and N_C . The dendrimer does not crystallize, but does vitrify with the structure of the previous SmI phase. It was established that the dendrimer can not be oriented either by magnetic field 1,2 T or electrostatic field 2 MV/m. The identification of LC phases and their structure parameters have been confirmed by diffraction calculations. The phase transitions of the dendrimer are $G \rightarrow 55-66\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow SmI \rightarrow 101\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow N_C \rightarrow 274\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow Iso$. The $SmI \rightarrow N_C$ phase transition is the phase transition of mixed order (the phase transition of both the first-order and the second-order). Temperature dependencies of structural parameters in the vicinity of the $SmI \rightarrow N_C$ phase transition and in the vicinity of the region of vitrifying contain features of a two-phase behavior of the dendrimer.

Key words: dendrimers, molecular conformation, liquid crystal polymorphism, structure-phase transformations.

Введение

Незатухающий интерес к исследованию жидкокристаллических (ЖК) дендримеров определяется их прикладными перспективами. Это связано как с возможностью управления структурой дендримера внешними воздействиями (полевыми, механическими и др.), так и возможностью реализации накопительного эффекта, зависящего и от природы периферийных фрагментов, и от степени молекулярной разветвленности. В этой связи исследование структурного поведения дендримеров при полевых и температурных воздействиях представляется необходимым этапом изучения этих систем.

Настоящая работа является продолжением ранее проведенных исследований низших генераций (D0 и D1) поли(пропилениминового) дендримера [1, 2] и посвящена исследованию второй генерации (D2) этого дендримера. Работа затрагивает ряд таких вопросов, как молекулярная конформация, способность кристаллизоваться, жидкокристаллический полиморфизм, возможность ориентации дендримера магнитным и электрическим полями, характер фазовых переходов и структурные превращения при фазовых переходах.

Экспериментальная часть

В работе представлено исследование жидкокристаллического дендримера 3,4-*n*-децилоксибензоил поли(пропиленимины) второй генерации (D2). Синтез такого рода дендримеров описан в [3]. Исходя из разветвленности дендримера D2 (рис. 1) можно изначально предполагать дискооб-

разную молекулярную конформацию. Дискообразная молекула дендримера, построенная с помощью программы *HyperChem* (метод ММ+, геометрическая оптимизация, градиент 0,01 ккал/мол, энергия 474 ккал/моль), представлена на рис. 2, а. При такой конформации наблюдается недостаточно плотная упаковка фрагментов ветвления, что, однако, может и не быть критичным в отношении плотности вещества при образовании молекулами колончатых структур. Поиск конформации с более плотной упаковкой периферийных фрагментов молекулы привел к веерообразной конформации дендримера D2 (рис. 2, б) с существенно меньшей энергией (249 ккал/моль).

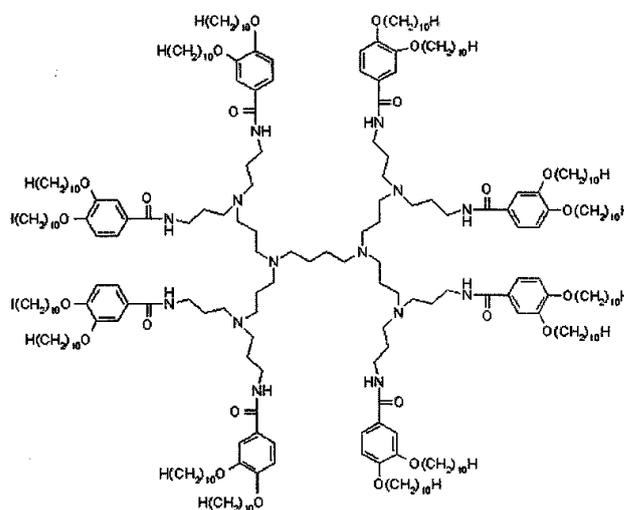


Рис. 1. Структурная формула дендримера D2

Fig. 1. Structural formula of D2 dendrimer

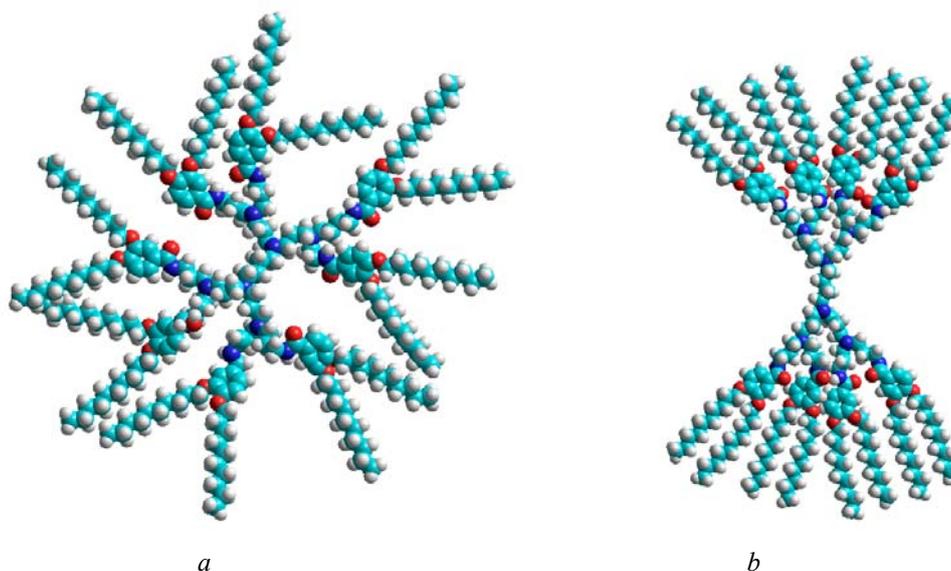


Рис. 2. Дiskoобразная (a) и веерообразная (b) конформации дендримера D2

Fig. 2. Disk-shaped (a) and fan-shaped (b) conformations of D2 dendrimer

Исследования структуры дендримера проводились с помощью малоугловой рентгеновской камеры КРМ-1 с изогнутым координатным детектором ИКД-55. Использовалось фильтрованное $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучение (Ni-фильтр). Для ориентации дендримера применялись температурная магнитная камера с полем 1,2 Т и температурная электрическая ячейка, позволяющая ориентировать постоянным полем $2 \cdot 10^6$ В/м. Анализ дифрактограмм проводился в терминах хоземановской модели паракристалла [4], оценивались паракристаллические нарушения дальнего порядка g_l и длины когерентного рассеяния L . При определении структуры мезофаз применялось структурное моделирование с последующим расчетом дифракции и подгонкой модели по фактору неадекватности (R-фактору) [5, 6].

Результаты и обсуждение

В ходе проведенных рентгеновских исследований дендримера D2 в интервале температур от комнатной до 270 °С обнаружено, что ни в исход-

ном состоянии, ни при охлаждении из расплава до комнатной температуры он не образует кристаллической фазы. В последнем случае наблюдается его стеклование с сохранением общего характера структуры предшествующей мезофазы.

Попытки ориентировать дендример при медленном охлаждении (~1 град/мин) из изотропной фазы в магнитном (1,2 Т) и постоянном электрическом (2 МВ/м) полях оказались неудачными, и, по-видимому, не только из-за его большой вязкости. Препятствует эффекту ориентации и недостаточная конформационная анизотричность дендримера, и ориентация амильных групп в его молекуле, приводящая к взаимной компенсации связанных с ними дипольных моментов.

В исследуемом температурном диапазоне от дендримера D2 получены два вида рентгеновских дифрактограмм, соответствующих разным фазовым состояниям, которые по виду кривых похожи на кривые рассеяния как смектических, так и колончатых жидкокристаллических (ЖК) фаз (рис. 3).

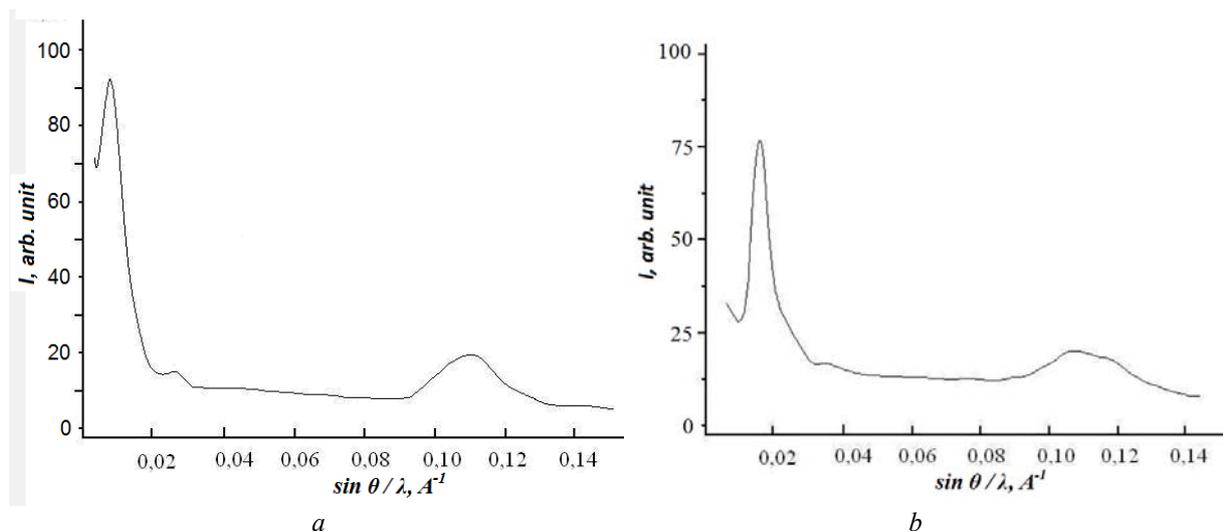


Рис. 3. Кривые рентгеновской дифракции дендримера D2 при 20 °C (a) и 130 °C (b)

Fig. 3. X-ray diffraction curves of D2 dendrimer at 20 °C (a) and 130 °C (b)

Дифракционные и структурные параметры (периоды идентичности d , паракристаллические нарушения g_1 , длина когерентного рассеяния L , относительные экспериментальная I_{exp} и расчетная I_{calc} интенсивности кратных максимумов ЖК-фаз дендримера D2, соответствующие разным фазовым состояниям, приведены в табл. 1.

Анализ дифракционных и структурных параметров дендримера при комнатной температуре

и при 130 °C (табл. 1) показал, что их нельзя интерпретировать как параметры колончатой фазы из-за присутствия в рентгеновской дифрактограмме только кратных малоугловых максимумов и, как следствие, можно отказаться от дальнейшего рассмотрения дифракционных данных в аспекте колончатых мезофаз, образованных дискообразными молекулами.

Таблица 1. Дифракционные и структурные данные ЖК-фаз дендримера D2

Table 1. Diffraction and structural data of LC phases of D2 dendrimer

$T, ^\circ\text{C}$	$N_{\text{refl.}}$	$d_{\text{exp.}}, \text{Å}$	$g_1, \%$	$L, \text{Å}$	$I_{\text{exp.}}, \text{a.u.}$	$I_{\text{calc.}}, \text{a.u.}$
20	1	43,0	5,0	155	100	100
	2	21,5			9,3	9,2
	3	4,30	8,0			
130	1	28,7	8,3	122	100	100
	2	14,3			1,8	1,0
	3	4,32	10,3			

Рассмотрение низкотемпературных (20 °C) параметров дендримера (табл. 1) в аспекте смектической фазы показало, что по периодам d (с учетом размеров веерообразной молекулы D2, рис. 1, b) и паракристаллическим нарушениям g_1 они соответствуют наклонной смектической фазе со структу-

рированными слоями [7], в которых центры тяжести молекул образуют регулярную сетку. Плоские и анизометричные молекулы D2 могут образовывать такую сетку при условии фиксации продольного (по отношению к слою) сдвига соседних молекул относительно друг друга, которая, по-види-

мому, осуществляется за счет взаимодействия достаточно сильных диполей ($\sim 3D$) амильных групп молекул дендримера. Наклон таких молекул D2 должен быть в двух плоскостях: *на ребро* (для обеспечения плотной упаковки) и *на плоскость* (именно этот наклон задает наблюдаемую толщину смектического слоя). В результате получается наклон в сторону соседних ближайших молекул (*NN-наклон*), что позволяет идентифицировать структуру дендримера при комнатной температуре как структуру SmI фазы.

Межслоевая дифракция, рассчитанная от модели слоевой структуры SmI фазы, построенной из веерообразных молекул дендримера D2, и сама модель представлены на рис. 4. Модель по рассчитанной интенсивности достаточно хорошо (R-фактор $< 1\%$) согласуется с экспериментальными данными (табл. 1). Плотность такой структуры, рассчитанная с учетом межслоевых (43 \AA) и внутрислоевых ($4,3 \text{ \AA}$) периодов и наклона молекул в слое, составила $1,08 \text{ г/см}^3$, что не выходит за пределы диапазона плотностей ЖК-соединений.

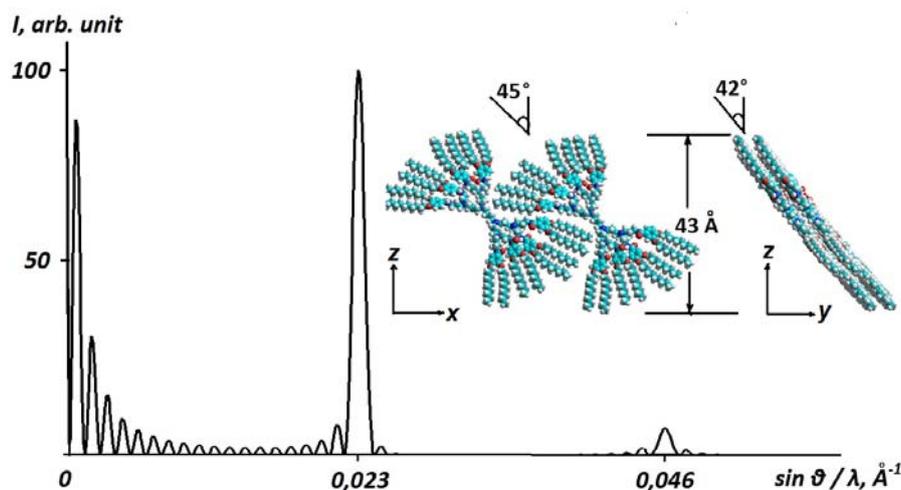


Рис. 4. Модель молекулярной укладки в слое SmI фазы и рассчитанная кривая межслоевой дифракции для дендримера D2 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$, R-фактор $< 1\%$)

Fig. 4. Molecular packing model in the layer of SmI phase and calculated curve of interlayer diffraction of D2 dendrimer ($20 \text{ }^\circ\text{C}$, R-factor $< 1\%$)

При температурах выше $101 \text{ }^\circ\text{C}$ период межслоевой дифракции дендримера D2 скачкообразно уменьшается до $28,7 \text{ \AA}$ и далее не изменяется вплоть до начала перехода в изотропную фазу (рис. 5, a). При этом параметры нарушений существенно возрастают, как для укладки слоев (рис. 6, a), так и для внутрислоевой укладки молекул (рис. 6, b). И если первые соответствуют достаточно сильно нарушенной слоевой упаковке, то вторые характерны для ЖК-фаз с жидкоподобными трансляционными нарушениями во внутрислоевой упаковке молекул, как в SmA или SmC фазах.

С учетом этих данных наблюдаемое после фазового перехода уменьшение периода можно получить в рамках структурной модели SmC, если сделать нулевым наклон молекул «на ребро» и регулировать толщину слоя наклоном «на плос-

кость». В этом случае структурный фактор, обусловленный спецификой молекулярной конформации дендримера (рис. 1, b) «гасит» максимум, соответствующий толщине слоя и второй максимум (с периодом $28,7 \text{ \AA}$) становится первым. Однако у этой модели есть два серьезных недостатка. Ставший вторым максимум уже не будет кратным первому, что не соответствует эксперименту (табл. 1), и в упаковке молекул в слое при отсутствии наклона «на ребро» образуются полости, существенно снижающие ее плотность.

Повысить плотность молекулярной упаковки в модельной структуре можно продольным сдвигом соседних молекул на половину их длины, перестраивая смектическую структуру в структуру, подобную нематической, но с фиксированными сдвигами (рис. 5).

Слоистость в этом случае сохраняется, но слои теряют способность к скольжению друг относительно друга. Симметрия такой структуры предполагает погасание не только первого дифракционного максимума, но и всех нечетных максимумов, оставляя только четные кратные максимумы. Подгонка по периоду проводилась варьированием перекрытия концевых фрагментов соседних молекул при торцевых контактах. Рассчитанная дифракционная кривая для описанной модели с перекрытием концевых фрагментов до 5 Å (что вполне реально, учитывая веерообразный характер в их расположении) представлена на рис. 5. Эти дифрак-

ционные данные достаточно хорошо соответствуют эксперименту (R-фактор < 1 %), табл. 1.

Результаты моделирования показали, что структура дендримера после фазового перехода имеет слоистый характер, но с элементами структурного мотива нематической фазы. При этом наблюдаются относительно большие нарушения в продольной укладке молекул (но все же меньшие, чем нарушения в их боковой укладке), а длина когерентного рассеяния захватывает лишь 4 периода (соответствует длине двух молекул), табл. 1. Такие данные позволяют отнести структуру этого типа к структуре нематической циботактической фазы Nc [8].

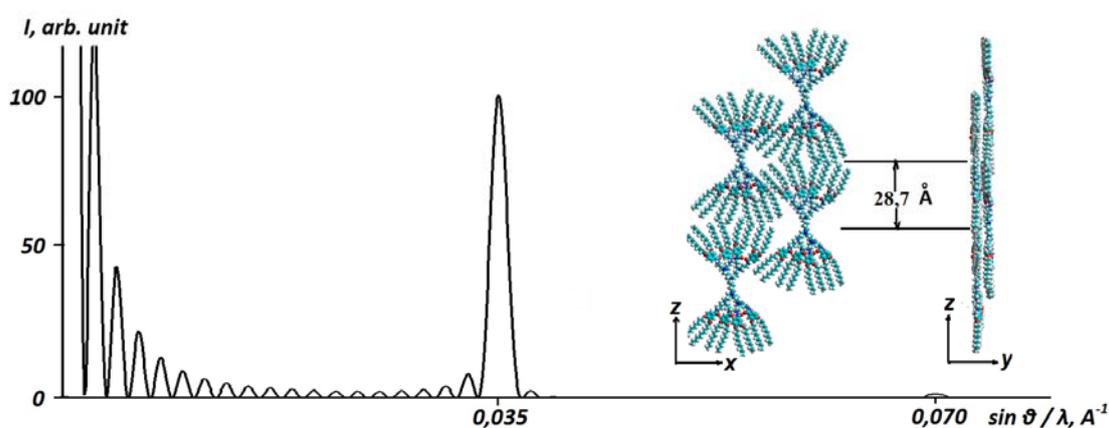


Рис. 5. Модель молекулярной укладки в Nc фазе и рассчитанная дифракционная кривая для дендримера D2 (130 °С, R-фактор < 1 %)

Fig. 5. Molecular packing model of Nc phase and calculated diffraction curve of D2 dendrimer (130 °С, R-factor < 1 %)

Температурные зависимости периодов и трансляционных нарушений, относящихся к слоевой и внутрислоевой упаковке, представлены на рис. 6–7. Рассмотрение температурного диапазона 20–101 °С (до фазового перехода) показывает, что на поведение структурных параметров оказывает сильное влияние процесс расстеклования. Исключение составляет лишь поведение межслоевого периода, который монотонно уменьшается до 80 °С, после чего наблюдается спад, обусловленный, по-видимому, началом фазового перехода. Все наблюдаемые изменения на других температурных зависимостях (рис. 6, *b*, рис. 7, *a*, *b*) носят критический двухэтапный характер. Пики первого критического изменения (рис. 6, *b* и рис. 7, *b*) достаточно близки данным ДСК по расстеклованию. Исключение составляет пик критического изменения в нарушениях слоевой укладки, который заметно

сдвинут по температуре (рис. 7, *a*). Пики второго критического изменения наблюдаются не при одной и той же температуре. При этом изменения в периодах запаздывают по отношению к изменениям в нарушениях слоевой укладки (рис. 6, *b* и рис. 7, *b*), а нарушения в слоевой укладке запаздывают по отношению к изменениям внутрислоевых нарушений (рис. 7, *a*, *b*). Наблюдаемые особенности температурного поведения структурных параметров имеют признаки двухфазного поведения, природа которого, по-видимому, кроется в различной подвижности периферийных частей молекулы дендримера (алифатические фрагменты) и частей, содержащих амильные группы, дипольные моменты которых при внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействиях будут заметно влиять на подвижность.

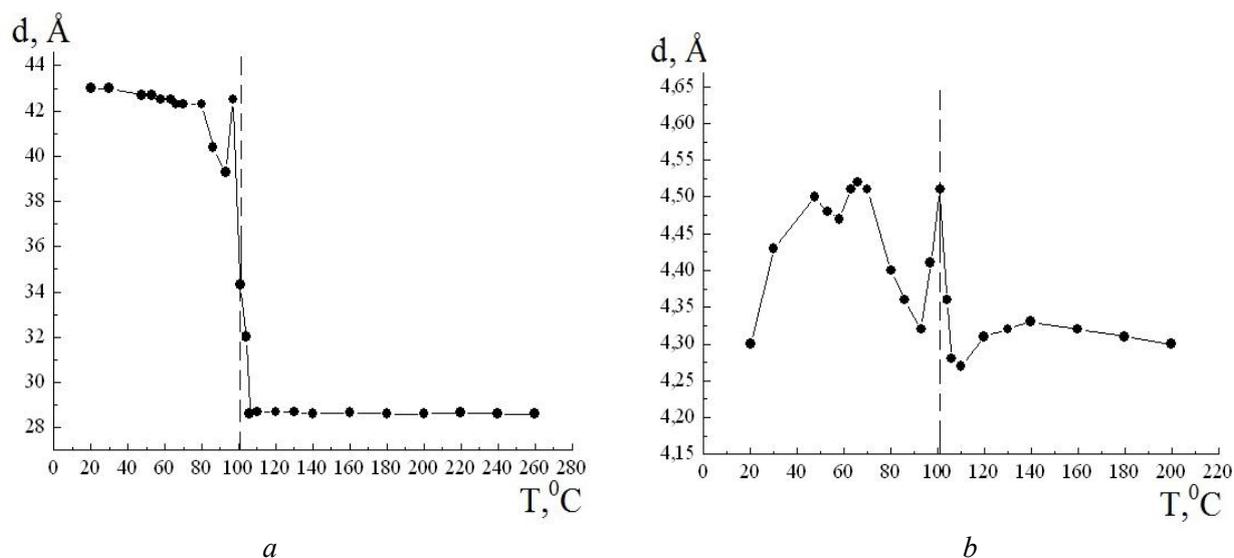


Рис. 6. Температурная зависимость межслоевых (а) и внутрислоевых (b) периодов дендримера D2

Fig. 6. Temperature dependences of interlayer (a) and intralayer (b) Bragg's periods of D2 dendrimer

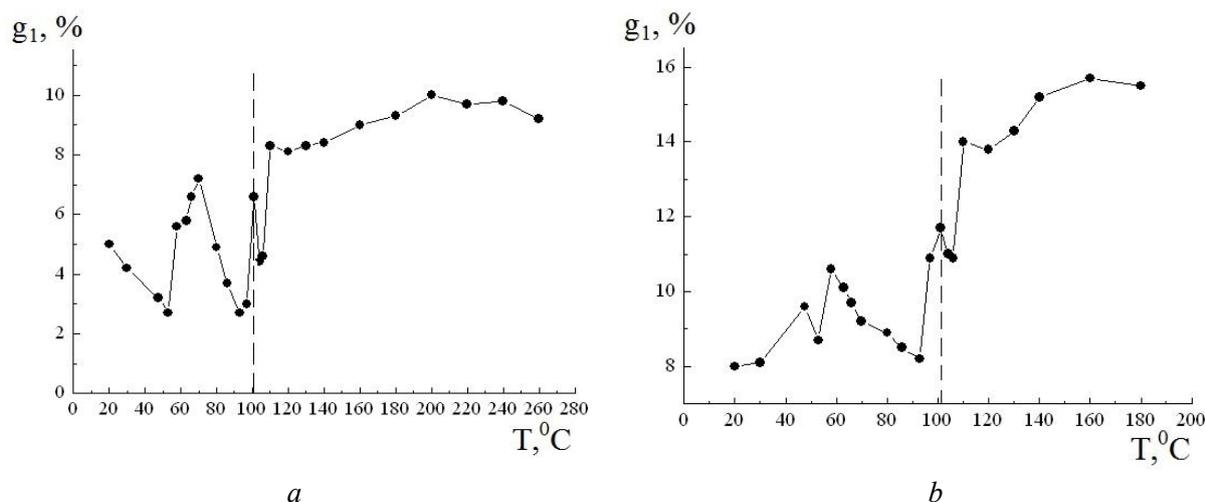


Рис. 7. Температурная зависимость паракристаллических нарушений в укладке слоев (а) и молекул внутри слоя (b) дендримера D2

Fig. 7. Temperature dependences of paracrystalline disorders in the interlayer packing (a) and intralayer molecular packing (b) of D2 dendrimer

При 101 °С на всех температурных зависимостях наблюдается λ -образное изменение структурных параметров (рис. 6–7), характерное для фазовых переходов второго рода. При этом пик находится на склонах либо крутого спада (рис. 6, а, b), либо подъема (рис. 7, а, b) зависимостей структур-

ных параметров. Так как такие подъемы и спады характерны для перехода первого рода, то наблюдаемый переход из SmI фазы в Nc можно отнести к переходу смешанного типа. Этот факт тоже можно считать признаком двухфазного температурного поведения дендримера.

Выводы

Проведенные исследования структуры полипропилениминового дендримера второй генерации показали, что:

- Дендример не является дискотиком, а имеет веерообразную конформацию.
- Дендример не ориентируется магнитным 1,2 Т и электрическим 2 МВ/м полями.
- Дендример не кристаллизуется, а стеклует с сохранением структуры смектической I фазы.
- Идентификация ЖК-фаз дендримера и особенности их структуры имеют подтверждение дифракционными расчетами.
- Схема фазовых превращений дендримера имеет вид: $G \rightarrow 55-66\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{SmI} \rightarrow 101\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{Nc} \rightarrow 274\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{Iso}$.
- Фазовый переход $\text{SmI} \rightarrow \text{Nc}$ является переходом смешанного типа, переходом первого и второго рода.
- Ход температурных зависимостей структурных параметров в окрестности фазового перехода $\text{SmI} \rightarrow \text{Nc}$ и в окрестности области стеклования содержит признаки двухфазного поведения дендримера.

Список литературы / References

1. Пашкова Т. В., Александров А. И., Груздев М. С., Пятунин А. В. Структура жидкокристаллических поли(пропилениминовых) дендримеров низших генераций по данным рентгеновского рассеяния // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2017. Т. 17. № 3. С. 83–92. [Pashkova T.V., Alexandrov A.I., Gruzdev M.S., Pyatunin A.V. Structure of liquid Crystal poly(propylene imine) dendrimers of the lowest generations by X-ray analysis. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2017, **17** (3), 83–92 (in Rus.)].
2. Gruzdev M.S., Alexandrov A.I., Pashkova T.V., Chervonova U.V. Synthesis and phase behaviour of poly(propyleneimine) dendromesogens of lowest generations. *Liq. Cryst.*, 2019, **1176**, 529–537.
3. Cameron J.H., Facher A., Lattermann G., Diele S. Poly(propyleneimine) dendromesogens with hexagonal columnar mesophase. *Adv. Mater.*, 1997, **9** (5), 398–403. DOI: 10.1002/adma.19970090507.
4. Bonart R., Hosemann R., McCulough R. The influence of particle size and distortions upon the X-ray diffraction patterns of polymers. *Polymer*, 1963, **4**, 199.
5. Александров А. И., Пашкова Т. В., Дронов В. М., Курносов А. В. Структурные исследования мономер-полимерных превращений в объемных образцах и тонких пленках // *Изв. Академии наук. Серия физич.* 1996. Т. 60, вып. 4. С. 4–11. [Alexandrov A.I., Pashkova T.V., Dronov V.V., Kurnosov A.V. Structure investigation of monomer-polymer transformation in bulk samples and thin films. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 1996, **60** (4), 4–11 (in Russ.)].
6. Alexandrov Anatoly, Dronov Vladimir, Kurnosov Alexander, Pashkova Tamara, Pelevin Alexey. Layered structure of some mesogenic monomers and polymers in thin films and bulk samples. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1999, **330**, 75–86.
7. Александров А. И., Пашкова Т. В., Краснов А. В., Галяметдинов Ю. Г. Рентгеновское исследование магнитоориентированного мезогенного комплекса эрбия с додецилоксисульфатными противоионами. // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2004. Вып. 2. С. 39–44. [Alexandrov A.I., Pashkova T.V., Krasnov A.V., Galyametdinov Yu.G. X-ray investigation of magnetically oriented mesogenic complex of erbium with dodecyloxysulphate gegenions. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2004, (2), 39–44 (in Russ.)].
8. De Vries A. X-ray photographic studies of liquid crystals. 1. A *cybotactic* nematic phase. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1970, **10**, 219–236.

Поступила 11.08.2021 г.

Received 11.08.2021

Принята 6.09.2021 г.

Accepted 6.09.2021