

На правах рукописи

ФОКИН ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
МЕЗОГЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛБЕНЗОАТА, АЗО- И
АЗОКСИБЕНЗОЛОВ С ПОЛЯРНЫМИ ТЕРМИНАЛЬНЫМИ
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

02.00.04. – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Иваново – 2011

Работа выполнена на кафедре химии и технологии высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бурмистров Владимир Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Поленов Юрий Владимирович

кандидат химических наук, доцент
Кудряшова Зоя Александровна

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный университет», г. Иваново.

Защита состоится «19» декабря 2011 г. в ____ часов в ауд. Г-205 на заседании диссертационного совета Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000 г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, д. 7.

Тел.: (4932) 32-54-33 Факс: (4932) 32-54-33 e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Информационном центре Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000 г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, д. 10.

Автореферат диссертации разослан «____» ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.063.06

Е.В.Егорова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Жидкокристаллическое состояние вещества привлекает пристальное внимание специалистов благодаря уникальному сочетанию дальнего ориентационного порядка и высокой подвижности. В последнее время наряду с традиционными подходами к молекулярному дизайну мезогенных соединений всё большее значение приобретает направление, связанное с конструированием жидкокристаллических супрамолекулярных систем. Самосборка мезогенов за счет специфических взаимодействий активных заместителей позволяет существенно и целенаправленно изменять их мезоморфные и физические свойства с целью использования жидкокристаллических материалов в различных областях. Кроме индивидуальных супрамолекулярных мезогенов вызывают интерес и смеси на основе классических каламитных жидких кристаллов (ЖК) и активных амфипротонных добавок, способных к образованию супермолекул с жидкокристаллическим растворителем. Существенный интерес к химически активным мезогенам вызван и их способностью к дальнейшей химической модификации с целью направленного синтеза мономеров для жидкокристаллических полимеров, мезогенных стабилизаторов, стационарных фаз для газовой хроматографии, жидких кристаллов с поверхностно-активными свойствами.

В то же время, как традиционные, так и новые области применения ЖК (модификация полимеров, полимеризация мезогенных мономеров, использование в качестве ориентированных растворителей) и целенаправленное конструирование мезогенных соединений требуют всесторонних знаний о влиянии анизотропных межмолекулярных взаимодействий на свойства ЖК. Особенно актуальна эта проблема для специфических взаимодействий, таких как водородные связи, обеспечивающие способность мезогенов с активными заместителями к самосборке в супермолекулы и супрамолекулярные ансамбли, кардинально меняющей мезоморфные, физические и эксплуатационные характеристики мезоморфных веществ.

Кроме того, особый интерес вызывают принципиально новые объекты, образованные полярными термотропными мезогенами и, прежде всего, квазидвумерные наноструктуры, формируемые как плавающие слои на поверхности водной субфазы и пленки Ленгмюра-Блоджетт (на твердой поверхности). Благодаря наличию в молекулах мезогенов активных фрагментов, открываются широкие возможности осуществления как обратимой фотоизомеризации, так и необратимой фотоиндуцированной полимеризации, что обуславливает актуальность этих структур и процессов в них происходящих с точки зрения молекулярной электроники. Поиск новых универсальных мезогенных модификаторов полимеров предполагает необходимость оценки состояния инкорпорированных мезогенных молекул как в объеме полимеров, так и в их поверхностных слоях.

Данная работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 07-03-13509-офи_ц, 09-03-00556-а, Министерства образования и науки РФ РНП 2.2.1.1.7280, а также программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8П - «Создание и совершенствование эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов».

Цель работы. Научная работа посвящена установлению закономерностей влияния молекулярного строения мезогенов с полярными терминальными заместителями на их физико-химические свойства.

Для достижения этой цели был поставлен ряд конкретных задач:

➤ синтез, структурная и мезоморфная идентификация потенциально мезогенных производных фенилбензоата, азо- и азоксибензолов;

- установление закономерностей влияния строения молекул и специфических межмолекулярных взаимодействий на мезоморфные и физико-химические свойства синтезированных веществ и смесей на их основе;
- исследование структуры и способности к изомеризации плавающих слоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе 4-(4'-нонилоксифенилазо)коричной кислоты;
- изучение состояния и светотермостабилизирующего действия мезогенов с активными заместителями в полимерах.

Научная новизна. Впервые показано, что существенное влияние изомерного состава мезогенных азоксибензолов обусловлено преимущественным влиянием дипольного момента изомеров. Установлено, что супрамолекулярные каламитные 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4'-цианоазоксибензолы являются эффективными модификаторами нематических алкоксицианобифенилов, стабилизирующими мезофазу и увеличивающими диэлектрическую анизотропию и двулучепреломление. На основе анализа изотерм поверхностного давления показано, что в плавающих слоях молекулы 4-(4'-нонилоксифенилазо)коричной кислоты имеют face-on ориентацию, а при облучении слоя происходит обратимая транс-цис- изомеризация мезогена. В пленках Ленгмюра-Блоджетт зафиксировано преимущественное образование J-агрегатов. Впервые показано гидрофилизирующее и стабилизирующее действие замещенной коричной кислоты на поверхность полиэтилена.

Практическая значимость. Результаты работы могут быть использованы для создания квазидвумерных наноструктур, способных к обратимой транс-цис изомеризации и необратимой полимеризации – процессов актуальных для молекулярной электроники. Ряд полученных мезогенов может быть использован в качестве модификаторов ЖК, а также универсальных светотермостабилизаторов промышленных полимеров и рециклизаторов при вторичной переработке.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на III Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия», Ярославль, 2008 г.; II Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях», Москва, 2009 г.; VII Международной научной конференции «Литотропные жидкие кристаллы и наноматериалы совместно с симпозиумом «Успехи в изучении термотропных жидких кристаллов» (V Чистяковские чтения)», Иваново, 2009 г.; IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физико-химия процессов переработки полимеров», Иваново, 2009 г.; XII Молодежной конференции по органической химии, Суздаль, 2009 г.; V Научной конференции молодых ученых Регионального научно-образовательного центра по наноматериалам «Жидкие кристаллы и наноматериалы», Иваново, 2010 г.; VI международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании», Иваново, 2010 г.; XIV Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, 2010 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, тезисы 12 докладов на Всероссийских и Международных научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных итогов работы и списка цитированной литературы из 352 наименований. Материалы работы изложены на 141 странице, включают в себя 28 таблиц, 51 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении дана оценка актуальности работы, определена общая цель исследования, сформулированы задачи работы.

I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

В первой части обзора рассмотрены классификация и свойства жидких кристаллов, дан анализ влияния химической структуры на мезоморфные свойства. Проведен анализ трудов, посвященных исследованию анизотропных свойств мезогенов и их практическому применению. Описаны методики получения и исследования плавающих слоев, перенесения их на твердые подложки и их практическое использование. Проанализированы различные механизмы стабилизации полимеров.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В экспериментальной части представлены объекты исследования, описаны физико-химические методы исследования – поляризационная термомикроскопия, диэлькометрия, рефрактометрия, а также использованные квантово-химические расчёты, методики получения и исследования плавающих слоев и полимерных композиций. Приведена оценка погрешности измерений основных количественных характеристик.

III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

III. 1. Синтез, очистка, структурная идентификация и мезоморфные свойства мезогенов

В первом разделе представлены схемы синтезов, условия очистки, структурная идентификация и результаты исследований мезоморфных свойств жидких кристаллов, проведенные методами поляризационной микроскопии и ДСК.

В ходе исследований, связанных с синтезом, предложены модифицированные методы получения цианоазо- и азоксибензолов, алкоксибензоилоксикоричных кислот. Получено 30 потенциально мезогенных соединений (табл. 1, 2).

Очистка синтезированных веществ проводилась путем многократной перекристаллизации из подобранных для этой цели растворителей, а в некоторых случаях – хроматографически. Критериями чистоты синтезированных веществ являлись отсутствие сигналов примесей в спектрах ЯМР, постоянство температур фазовых переходов и отсутствие расслаивания при нематико-изотропном переходе.

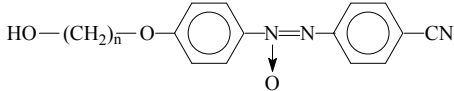
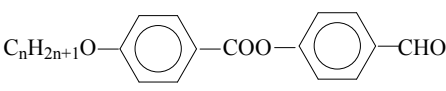
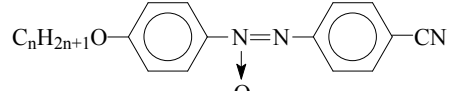
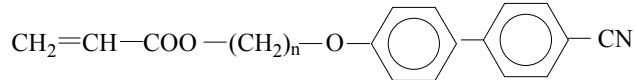
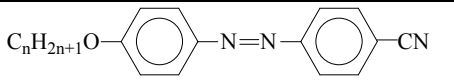
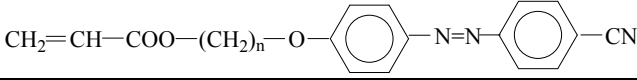
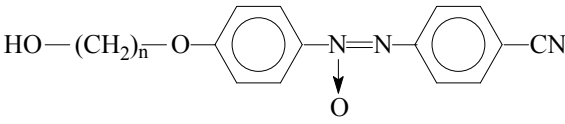
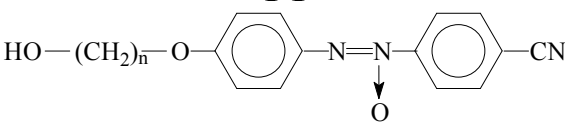
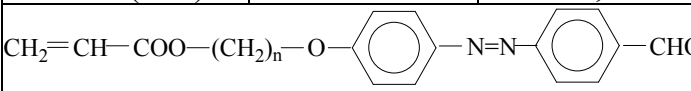
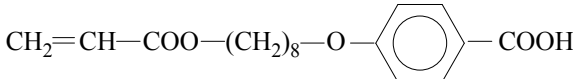
Строение синтезированных соединений установлено методами элементного анализа, ИК спектроскопии, ЯМР ^1H и ^{13}C .

Методом поляризационной термомикроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии были исследованы мезоморфные свойства полученных соединений (табл. 1, 2). Температуры фазовых переходов, определенные методом поляризационной термомикроскопии, удовлетворительно совпадают с данными ДСК.

Анализ экспериментальных данных показал, что большинство синтезированных веществ проявляют жидкокристаллические свойства. Введение в терминальный заместитель полярной и достаточно объемной $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ группы дестабилизирует мезофазу до такой степени, что акрилаты (VII) и (VIII) утрачивают способность образовывать жидкокристаллическую фазу, а соединения IX становятся монотропными (табл. 1). Коричные кислоты помимо нематической мезофазы также проявляют смектическую (табл. 2).

Таблица 1

Температуры фазовых переходов 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4'-цианоазоксибензолов, 4-алкилокси-4'-цианоазо- и азоксибензолов, 4-(4'-алкилоксибензоилокси)бензальдегидов и производных сложных эфиров акриловой кислоты.

Соединение	Соотношение изомеров		Температуры фазовых переходов, °С		Соединение	Температуры фазовых переходов, °С	
	I-1	I-2	C→N	N→I		C→N	N→I
							
Ia (n=2)	50	50	136,6	188,1	Va (n=3)	-	87
Iб (n=3)	50	50	124,5	167	Vб (n=4)	-	90,3
Iв (n=6)	45	55	126,3	166,4	Vв (n=5)	46,2	50,7
	50	50	127,5	166,4	Vг (n=6)	47,7	62,8
	68	32	138,8	153,2	Vд (n=7)	42,7	67,3
Iг (n=8)	50	50	117,6	150,3	Ve (n=8)	48,2	62,8
Iд (n=10)	50	50	111,3	138	Vж (n=9)	52,3	72
					Vз (n=10)	55,5	69,7
					Vи (n=11)	67,1	78,3
IIa (n=4)	63	37	116	160			
IIб (n=6)	50	50	117	158	VIIa (n=6)	-	56,3
	92	8	116	140,3	VIIб (n=8)	-	52
					VIIв (n=9)	-	60,0
IIIa (n=4)	-	-	110	132			
IIIб (n=6)	-	-	100,3	114,3	VIIIa (n=6)	-	86,8
 I-1  I-2					VIIIб (n=8)	-	95,0
							
					IXa [*] (n=6)	68,8	50,1
					IXб [*] (n=9)	80,8	72,6
							
					X (n=8)	-	102,4

*-монотропный фазовый переход

III. 2. Физические свойства жидких кристаллов

Одной из важных характеристик ЖК, определяющих возможность их практического использования, является диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{||}$, $\epsilon_{\perp}$, измеренная параллельно и перпендикулярно директору, а также её анизотропия: $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$.

В гомологических рядах, с увеличением длины алкоксильного заместителя, наблюдается возрастание компонент диэлектрической проницаемости и её анизотропии ($\Delta\epsilon$), что

Таблица 2
Температуры фазовых переходов коричневых кислот.

Соединение	Температуры фазовых переходов, °C		
	C→N	N→S	S→I
$C_nH_{2n+1}O-C_6H_4-N=N-C_6H_4-CH=CH-COOH$			
IV (n=9)	200,2	223,1	271
$C_nH_{2n+1}O-C_6H_4-COO-C_6H_4-CH=CH-COOH$			
VIa (n=6)	174,2	-	263,0
VIb (n=9)	156,0	195,3	244,2
VIb (n=11)	148,3	216,8	240,9

может быть связано с увеличением собственного дипольного момента молекулы мезогена, степени упорядоченности и поляризуемости. Введение атома кислорода в мостиковую группу и образование различных изомеров может приводить как к повышению, так и понижению компонент и анизотропии диэлектрической проницаемости (рис.1). Подобное поведение диэлектрических свойств может быть обусловлено изменениями суммарного дипольного момента мезогенной молекулы при введении атома кислорода в азогруппу, значительными трансформациями ассоциативных процессов в нематической и в изотропно-жидкой фазах.

Введение атома кислорода в мостиковую группу, приводит к существенному различию дипольных моментов молекул ряда **II**, в зависимости от того, к какому атому азота мостиковой группы происходит присоединение кислорода (табл. 3). Учитывая соотношение позиционных изомеров каждого соединения, установлено, для **IIa** рассчитанный

Экспериментальные и расчётные значения дипольных моментов, параметры Кирквуда (g) и степень ассоциации (N_d) исследуемых соединений.

Соединения		$\mu_{\text{эксп.}}$	$\mu_{\text{расч. (AM1)}}$	$\mu_{\text{расч. (DFT)}}$	g	N_d
IIa	IIa-1	5,39	7,76	9,23	0,662	0,203
	IIa-2		3,67	7,07		
IIb	IIb-1	5,59	7,86	9,27	0,764	0,133
	IIb-2		2,77	6,89		
IIIa		4,87	4,96/5,43	8,45	0,544	0,295
IIIb		5,31	5,39/5,07	8,44	0,601	0,249

* - рассчитаны с учётом состава изомеров **IIa** (63%; 37%)
IIb (92%; 8%)

полуэмпирическим методом AM1 суммарный дипольный момент молекулы составил 5,19D. Это меньше чем у азобензолов, что и приводит к уменьшению диэлектрической анизотропии данного соединения. Суммарный дипольный момент **IIb** намного превышает значения дипольных моментов других исследуемых соединений, что в свою очередь и обеспечивает существенно более высокие значения диэлектрической проницаемости и $\Delta\epsilon$. Таким образом, варьируя соотношение азокси- изомеров, можно легко и в достаточно широком интервале изменять диэлектрические свойства.

Исследованы закономерности влияния добавок супрамолекулярных жидких кристаллов **I** на фазовое состояние и диэлектрические свойства 4-пентилокси-4'-цианобифенила (50CB).

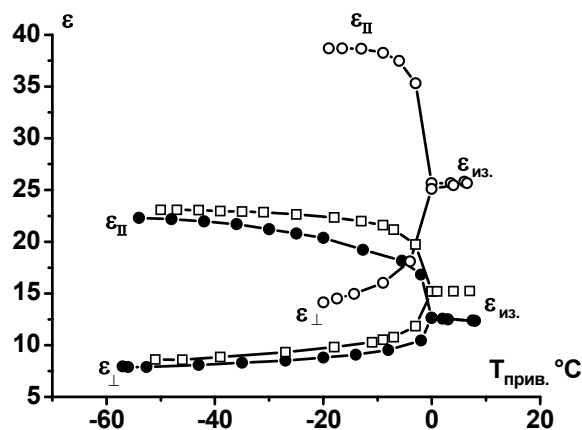


Рис. 1. Температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости соединений **IIa** (**IIa-1** 63%; **IIa-2** 37%) (●), **IIb** (**IIb-1** 92%; **IIb-2** 8%) (○) и **IIIa** (**IIIa-1** 50%; **IIIa-2** 50%) (□).

Таблица 3

Наиболее часто в качестве параметров, количественно характеризующих воздействие на жидкокристаллическую фазу, используются наклоны границ фазовых диаграмм β . Соединения ряда **I** полностью смешиваются с 5OCB, и стабилизируют мезофазу (табл. 4).

Введение в жидкокристаллическую матрицу гидроксизамещенных производных азоксибензола, приводит к повышению $\varepsilon_{||}$, $\varepsilon_{\perp}$ и диэлектрической анизотропии $\Delta\varepsilon$. Увеличение содержания производных азоксибензола обеспечивает повышение диэлектрической анизотропии.

Выбор жидкокристаллических материалов для электрооптических устройств основан на оптимальном соотношении физико-химических параметров, среди которых одним из основных является двулучепреломление, характеризующее разницу между индексами рефракции вдоль оптической оси жидкого кристалла (n_o) и перпендикулярно ей (n_e).

Как следует из представленных в диссертации данных, значения показателей преломления соединений **II** и **III** зависят от длины алкоксильного заместителя, уменьшаясь с его ростом. Двулучепреломление азобензолов с увеличением длины алкоксигруппы падает, в то время как у азоксибензолов немного возрастает. При замене центральной мостиковой азогруппы производных азобензолов на азокси- двулучепреломление мезогенов меняется незначительно.

Показано, что в зависимости от длины углеводородного радикала добавок 4-(ω -гидроксиалкилокси)-4'-цианоазоксибензолов оптические характеристики композиций на основе 4-пентилокси-4'-цианобифенила меняются незначительно. Введение добавок в жидкокристаллическую матрицу приводит к повышению $n_{||}$, $n_{\perp}$ и двулучепреломления (Δn).

Так как показатели преломления, отражающие реакцию вещества на воздействие электрического поля в области оптических частот, связаны с электронной поляризуемостью молекул, а двулучепреломление достаточно хорошо аппроксимируется зависимостью, аналогичной для степени порядка: $S = S_0(1 - T/T^*)^n$, то это обстоятельство позволяет рассчитывать ориентационную упорядоченность на основании рефрактометрических данных.

Как следует из приведённых на рис. 2 данных, степень упорядоченности мезофазы уменьшается с удлинением алкоксильного заместителя для гомологического ряда, что связано с эффектом «разрыхления» мезофазы за счёт большей подвижности концевых заместителей. Введение кислорода в азогруппу цианоазоксибензолов довольно заметно сказывается на ориентационных свойствах мезофазы. Особенно сильно уменьшается ориентационная упорядоченность 4-гексилокси-4'-цианоазоксибензола, что также связано с образованием в его структуре двух позиционных изомеров и нарушения копланарности молекул, приводящее к уменьшению диполь-дипольного взаимодействия и степени ассоциации молекул в мезофазе.

Таблица 4
Наклоны границ фазовых диаграмм систем 4-пентилокси-4'-цианобифенил (5OCB) и 4-(ω -гидроксиалкилокси)-4-цианоазоксибензолов.

Смесь	β_{NL} , град/мольн.д.
5OCB + Ia (n=2)	0,17
5OCB + Ib (n=6)	0,13
5OCB + Iг (n=8)	0,11
5OCB + Id (n=10)	0,09

Таблица 5
Экспериментальные и расчётные значения дипольных моментов соединений ряда **I**.

Соединение	$\mu_{\text{эксп}}$, D	$\mu_{\text{расч}}$, D	
		I-1	I-2
Ia (n=2)	5,11	9,27	6,85
Iб (n=3)	5,14	9,07	6,87
Iв (n=6)	5,31	9,68	7,23
Iг (n=8)	5,46	9,75	7,29
Id (n=10)	5,7	9,78	7,31

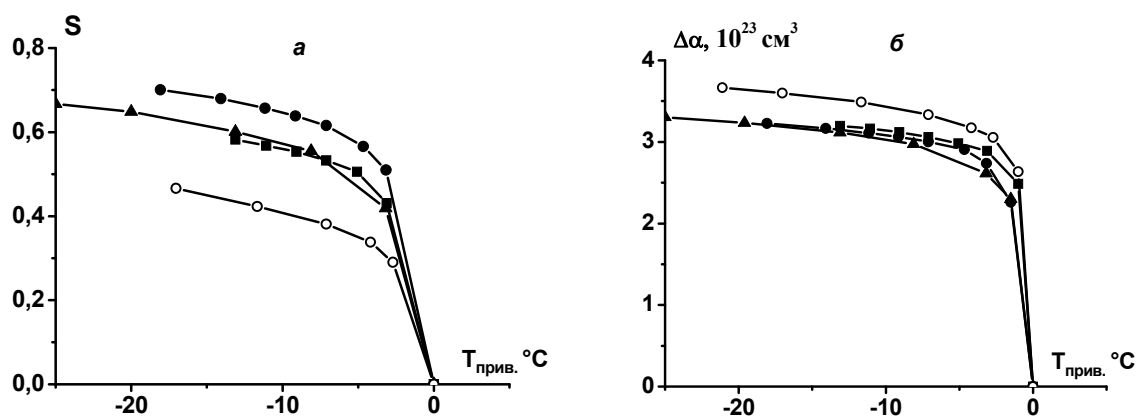


Рис. 2. Температурные зависимости степени ориентационной упорядоченности (а) и анизотропии молекулярной поляризуемости (б) соединений **IIa** (▲), **IIb** (○), **IIIa** (●) и **IIIb** (■).

III. 3. Структура ленгмюровских слоев бегеновой и 4-(4'-алкоксифенилазо)коричной кислот

Мезогены, обладающие полярными и химически активными заместителями, вызывают повышенный интерес вследствие их склонности к самосборке в супермолекулы и супрамолекулярные ансамбли. Наличие гидрофобной части молекулы и полярного (гидрофильного) терминального заместителя придает термотропному мезогену амфифильный характер. Следствием этого может являться существенная поверхностная активность, склонность к формированию лиотропных мезофаз и способность к образованию гомогенных ленгмюровских слоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт. В связи с этим, нами были проведены исследования плавающих слоев 4-(4'-алкоксифенилазо)коричной кислоты (**IV**). Выбор мезогена **IV** обусловлен рядом причин – его дифильным характером, наличием фотохромной азогруппы, способной к транс-цис изомеризации, и группы $-\text{CH}=\text{CH}-$, придающей соединению **IV** склонность к полимеризации. В качестве объектов сравнения были исследованы плавающие слои бегеновой кислоты ($\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$), сформированные при различных исходных поверхностных концентрациях.

Структура плавающих слоев бегеновой кислоты исследована при исходных степенях покрытия поверхности от 5 до 28%. Анализ полученных характеристик плавающего слоя показывает, что соединение при различных условиях формирует два типа стабильных монослоевых состояний с различными площадями, приходящимися на молекулу в наноагрегатах. При исследованных исходных степенях покрытия поверхности, в области малых давлений (до 2 мН/м) формируются стабильные монослои с разреженными двумерными М-агрегатами бегеновой кислоты. Монослой с плотной (классической) упаковкой в М-агрегатах формируется при средних значениях начальной степени покрытия поверхности ($c=13\%$) и давления (8 – 15 мН/м).

Плавающие слои 4-(4'-алкоксифенилазо)коричной кислоты изучались при начальной степени покрытия поверхности от 7 до 23% (рис. 3).

Анализ характеристик плавающего слоя соединения **IV** показывает, что в области низких поверхностных давлений формируются стабильные монослоевые состояния

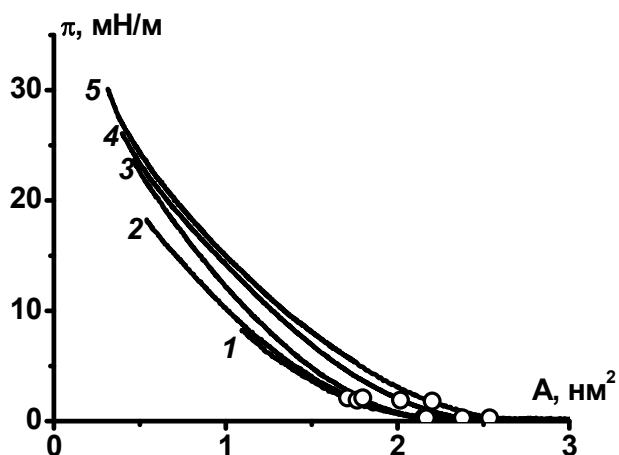


Рис. 3 Изотермы сжатия плавающих слоев 4-нонилоксифенилазобензойной кислоты (VI), полученные при различных значениях начальной степени покрытия поверхности (c) 7 (1), 11 (2), 17 (3), 21(4), 23% (5). Точками показаны границы стабильных монослоевых состояний.

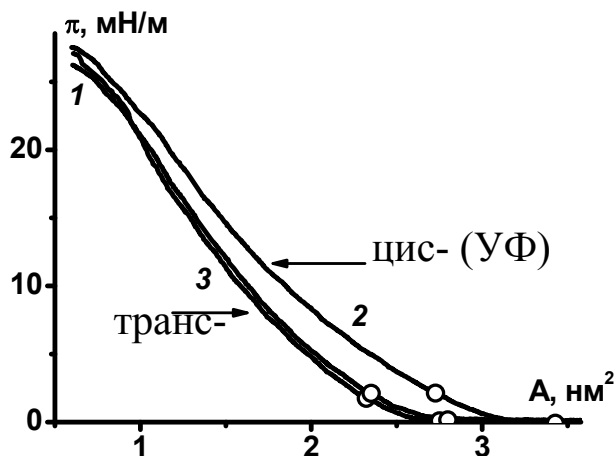


Рис. 4. Изотермы сжатия плавающих слоев 4-(4'-нонилоксифенил-азо)коричной кислоты без облучения (1), при облучении УФ ($\lambda=365$ нм) (2) и после релаксации (3) $c=21\%$.

транс- конфигурацию, в результате чего формируется более плотный слой, и изотерма смещается влево.

Особый интерес вызывают исследования пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) соединения IV. В связи с этим, плавающие слои (один, пять и четырнадцать монослоев) 4-(4'-алкоксифенилазо)коричной кислоты были перенесены методом Шефера при давлении $\pi=1,5$ мН/м (в стабильном монослоевом состоянии) на стеклянные пластинки.

Батохромный сдвиг (на 10-15 нм) пиков поглощения пленок Ленгмюра-Блоджетт по сравнению со спектром раствора (рис.6) говорит о преимущественном образовании молекулами 4-(4'-нонилоксифенилазо)коричной кислоты J-агрегатов.

с face-on (плоскость молекул лежит вдоль поверхности воды, углеводородный радикал приподнят над поверхностью) ориентацией молекул.

Принципиальное отличие поведения 4-(4'-нонилоксифенилазо)коричной кислоты в ленгмюровских слоях от исследованных ранее ее структурных аналогов заключается в невозможности образования плотноупакованных монослоев IV, что может быть обусловлено разными причинами – большей массой гидрофобной части молекулы, а также высокой энергией взаимодействия молекулы с поверхностью водной субфазы из-за наличия протяженной системы сопряжения и взаимодействующих с водой фрагментов (RO–, –N=N–, –CH=CH–).

Проведены исследования влияния УФ облучения ($\lambda=365$ нм) на плавающие слои азокоричной кислоты (рис.4). При облучении слоя, переход из транс- в цис-конфигурацию сопровождается уменьшением плотности агрегатов, вызванное переходом молекул IV в цис-конфигурацию, что подтверждается расчетами модельных плотных монослоев с различными конфигурациями молекул. На рисунке 5 представлены схематические изображения фрагментов (16×16 нм) структуры плавающих монослоев не подвергшихся облучению (а) и облученных УФ (б). После снятия внешнего воздействия (УФ) происходит релаксация, молекулы азокоричной кислоты возвращаются в более устойчивую

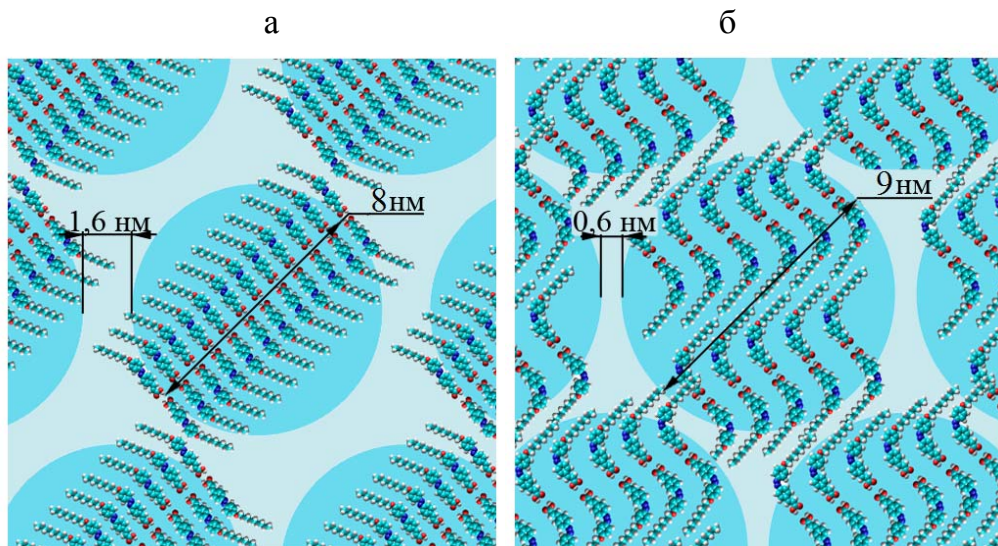


Рис. 5. Схематическое представление фрагментов (16×16 нм) структуры плавающих монослоев, не подвергшихся облучению (а) и облученных УФ (б, $\lambda=365$ нм).

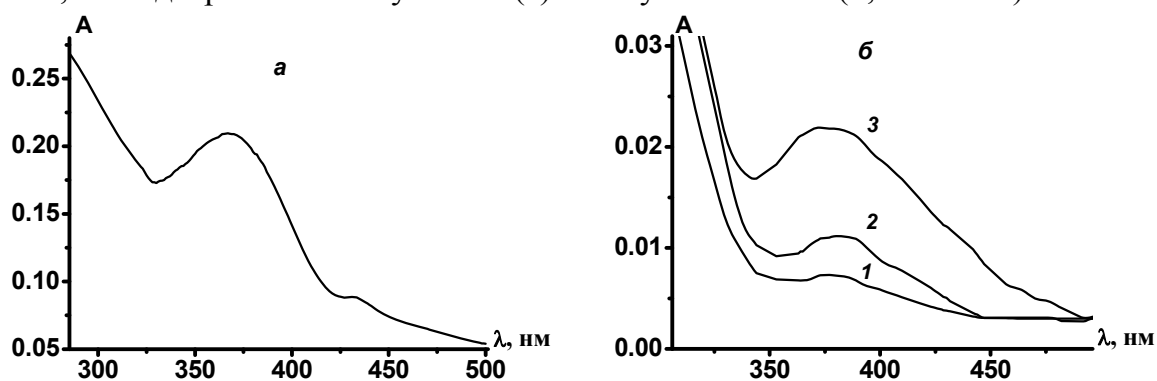


Рис. 6. Электронные спектры поглощения раствора в хлороформе ($C=4,1 \cdot 10^{-6}$ М, а) и полученных переносом различного количества монослоев – одного (1), пяти (2) и четырнадцати (3) пленок Ленгмюра-Блоджетт (б) 4-(4'-нонилоксифенилазо)коричной кислоты.

III. 4. Свойства систем полимер-мезогенный модификатор

Интерес к системам полимер-каламитный мезоген связан, прежде всего, с молекулярно-анизотропным характером обоих компонентов. В смесях полимер-мезоген, учитывая молекулярную анизотропию компонентов, можно ожидать их интенсивную ориентационную корреляцию, приводящую к усилению межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, взаимного влияния.

Одним из фундаментальных свойств полимера, на которое оказывают влияние низкомолекулярные добавки, является вязкость расплава. Показатель текучести расплава (ПТР), непосредственно связан с вязкостью полимера в вязкотекучем состоянии. В качестве объектов исследования были выбраны образцы ПЭВД, модифицированные стандартными свето- и термостабилизаторами (Беназол П и Ирганокс по 0,5 масс.ч. на 100 масс.ч.) и 4-(4'-алкилоксибензоилокси)коричными кислотами (VI а-в 0,1 масс.ч. на 100 масс.ч. ПЭВД). Анализ экспериментальных данных показывает весьма слабое влияние природы добавки на ПТР. При увеличении температуры и напряжения сдвига значения ПТР закономерно растут.

Особенностью замещенных коричных кислот VI являются дифильный характер их молекул, что предопределяет их поверхностную активность. В связи с этим нами были из-

мерены краевые углы смачивания водой и глицерином поверхностей образцов пленок полиэтилена высокого давления (табл. 6).

Анализ этих данных показывает, что замена стандартных стабилизаторов на производные коричной кислоты **VI** приводит к улучшению смачивания поверхности ПЭВД до старения водой и ухудшает смачивание глицерином, что сопровождается существенным снижением дисперсионного вклада и увеличением полярного в поверхностную энергию. Эти изменения можно однозначно трактовать как гидрофилизацию поверхности, причиной которой может являться такое расположение в поверхностном слое, при котором гидрофильные карбоксильные группы находятся преимущественно на границе раздела газ-твердое.

Интересно отметить, что старение образца 1 с промышленными стабилизаторами сопровождается улучшением смачивания, как водой, так и глицерином. Это не удивительно, поскольку термоокислительная деструкция приводит к возникновению на поверхности полимера разнообразных групп, сольватируемых как водой, так и глицерином. Поэтому снижение краевых углов смачивания (особенно водой) можно рассматривать как своеобразный индикатор глубины деструктивных процессов в поверхностном слое. Весьма харак-

Таблица 6

Краевые углы смачивания и поверхностные энергии пленок ПЭВД с промышленными и мезогенными стабилизаторами.

N	Полимерные композиции	$\theta_{\text{вода}}$, град	$\theta_{\text{глицерин}}$, град	$\sigma^d \cdot 10^{-3}$ Дж/м ²	$\sigma^p \cdot 10^{-3}$ Дж/м ²	$\Sigma \sigma \cdot 10^{-3}$ Дж/м ²
до старения						
1	ПЭВД + Беназол П + Ирганокс	80,5	75,5	11,3	15,2	26,5
2	ПЭВД + VIa	71,3	77,8	4,1	27,8	31,9
3	ПЭВД + VIб	74,4	81,4	3,3	26,3	29,6
4	ПЭВД + VIв	69,4	75,4	4,8	28,6	33,4
после старения						
1	ПЭВД + Беназол П + Ирганокс	78,2	72,6	12,3	16,1	28,4
2	ПЭВД + VIa	73,4	71,7	9,7	21	30,7
3	ПЭВД + VIб	75,9	67,3	16	15,7	31,7
4	ПЭВД + VIв	75	74,6	8,3	20,9	29,2

терно, что введение замещенных коричных кислот **IV** обеспечивает при старении образцов не понижение значений $\theta_{\text{вода}}$, а даже их некоторое увеличение (табл. 6), что свидетельствует об отсутствии значительного окисления поверхности материала и, как следствие, дает возможность говорить о возможной светотермостабилизирующей активности мезогенных модификаторов **VIa-в**.

В связи со специфической ориентацией модификатора в поверхностном слое были изучены трибологические свойства образцов ПЭВД. Анализ этих данных указывает на отсутствие заметного влияния природы добавки на трибологические параметры мокрого трения (глицерин и 1% раствор щелочи). В то же время, в процессе сухого трения наблюдается повышение коэффициента и момента трения на 20...36% при замене стандартных стабилизаторов на замещенные коричные кислоты **VI**.

Для подтверждения сделанных выводов о возможной светотермостабилизирующей активности мезогенных модификаторов **VIa-в**, сделанных при исследовании поверхностной активности данных соединений, проведены непосредственные исследования прочностных характеристик образцов пленок до и после старения (табл. 7).

Сопоставление экспериментальных данных показывает (табл. 7), что коричневые кислоты являются эффективными универсальными стабилизаторами для ПЭВД, так как они позволяют сохранять прочность на разрыв пленок ПЭВД после светотеплового старения на 82-87% от исходной, что сопоставимо с промышленными стабилизаторами, а эластичность полимерного материала на 14-17%. Эти результаты достигнуты при концентрации наших добавок в 10 раз меньше по сравнению с общим содержанием промышленных стабилизаторов.

Синтетические каучуки вследствие малой стабильности при переработке и эксплуатации под воздействием различных факторов теряют ценные физико-механические свойства, что обуславливает необходимость их стабилизации. Поэтому проведены исследования модельных композиций на основе бутадиен-метилстирольного каучука (СКМС-30РП), содержащих в качестве стабилизаторов Неозон Д (рецептура 1, рецептуры приведены в диссертации) и каламитные потенциально мезогенные соединения **VIIIa** (рецептура 2) и **X** (рецептура 3).

Данные табл. 8 свидетельствуют о том, что старение резиновой композиции 1, содержащей стандартный стабилизатор, сопровождается значительным увеличением проч-

Таблица 7

Физико-механические показатели пленок ПЭВД с промышленными и мезогенными стабилизаторами.

Показатель	ПЭВД + 0,5 м.ч. Бе- назол П + 0,5 м.ч. Ирганокс	ПЭВД + 0,1 м.ч. VIa	ПЭВД + 0,1 м.ч. VIb	ПЭВД + 0,1 м.ч. VIb
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа				
- при нормальных условиях	16,5	19,5	16,8	20,1
- после светотеплового старения	14,5	16,7	13,8	17,5
Устойчивость к светотепловому старению, %	88	85	82	87
Относительное удлинение при разрыве, %				
- при нормальных условиях	410	430	430	430
- после светотеплового старения	50	65	60	75
Устойчивость к светотепловому старению, %	12	15	14	17

Таблица 8

Физико-химические показатели образцов из каучука СКМС-30 РП, модифицированных промышленным и мезогенными модификаторами.

Показатель	Номер рецептуры		
	1	2	3
Разрушающее напряжение при растяжении, МПА	2,9	3,1	3,6
- при нормальных условиях			
-после светотеплового старения 24 часа	3,1	3,1	3,5
72 часа	5,1	3,2	3,45
100 часов	5,3	3,1	3,45
Относительное удлинение при разрыве, %	300	290	365
- при нормальных условиях			
-после светотеплового старения 24 часа	233	220	245
72 часа	80	210	215
100 часов	20	180	190

ности на разрыв, связанным с повышением частоты сетки за счет термоокислительного структурирования. Поэтому в качестве количественной меры эффективности стабилизатора в случае эластомеров успешно может выполнять относительное удлинение при разрыве, характеризующее высокоэластичность образца. Данные табл. 8, указывают, что на начальном этапе светотеплового старения (24ч) различий между образцами, стабилизированными Неозоном Д (1) и акрилатами **VIIIa** и **X** (2, 3) не наблюдается, однако в дальнейшем происходит резкая деградация композиции 1, тогда как образцы 2 и 3 продолжают в значительной степени сохранять свою высокоэластичность.

Учитывая хорошую совместимость с полимерами и высокую светотермостабилизирующую эффективность, которая в некоторых случаях проявляется уже на стадии переработки, 4-(4'-ундецилоксибензоилокси)коричная кислота **VIb** и 4-гидроксигексилокси-4'-цианоазоксibenзол **Ib** были испытаны в качестве рециклизаторов при вторичной переработке ПЭВД.

Таблица 9

Результаты испытаний рециклинга ПЭВД.

Соединения	из первичного ПЭВД		из вторичного ПЭВД	
	разруш. на- пряж. при растж., МПа	относит. удлин. при разрыве, %	разруш. напряж. при растяж., МПа	относит. удлин. при разрыве, %
Плѐнка без доба- вок (к)	11,3	375	9,3	218,5
VIb + 0,2 м. ч. на 100 м. ч. ПЭВД	11,4	491,5		
VIb + 0,4 м. ч. на 100 м. ч. ПЭВД	12,6	480	10,2	400
Ib + 0,2 м. ч. на 100 м. ч. ПЭВД	13,8	481,5	10,9	400

Анализ экспериментальных данных убедительно свидетельствует о возможности использования соединений **Ib** и **VIb** качестве рециклизаторов полиэтилена высокого давления.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы оптимального синтеза, выделения и очистки каламитных мезогенов с активными заместителями с целью выявления закономерностей влияния их молекулярного строения на физико-химические свойства и поиска перспективных областей практического применения. Синтезировано 30 потенциально мезогенных соединений классов азо- и азоксибензолов, фенилбензоатов, эфиров акриловой кислоты, содержащих полярные и активные заместители (–ОН, –COOH, –CN, –CHO и др.). Проведена их структурная идентификация методами элементного анализа, тонкослойной хроматографии, ИК спектроскопии, ЯМР ^1H и ^{13}C .
2. Методами поляризационной термомикроскопии и ДСК изучены мезоморфные свойства полученных соединений. Установлено, что введение гидроксильной терминальной группы приводит к существенной стабилизации нематической фазы, тогда как наличие акрилоильного заместителя сопровождается дестабилизацией мезофазы. Обнаружено существенное влияние положения атома кислорода в азоксигруппе на температурный интервал существования мезофазы.
3. Исследованы физические свойства (диэлектрические и оптические свойства, молекулярная поляризуемость, параметр порядка и дипольные моменты) полученных мезогенов. Установлены закономерности изменения свойств в гомологических рядах. Показа-

но, что диэлектрические свойства существенно изменяются в зависимости от соотношения изомеров замещенных азоксибензолов. Экспериментальными и теоретическими исследованиями было установлено, что основным фактором, определяющим диэлектрические свойства азоксибензолов, является значение дипольного момента изомеров.

4. Исследовано влияние добавок супрамолекулярных 4-(ω -гидроксиалкилокси)-4'-цианоазоксибензолов на физические свойства 4-пентилокси-4'-цианобифенила. Показано, что введение модификаторов приводит к стабилизации мезофазы и увеличению диэлектрической анизотропии и двулучепреломления.

5. Методом Ленгмюра-Блоджетт сформированы плавающие слои и ЛБ пленки 4-(4'-нонилоксифенилазо)коричной кислоты. С использованием количественного метода анализа изотерм сжатия показано, что в плавающих слоях молекулы мезогена имеют face-on ориентацию. Установлено, что при облучении слоя ($\lambda=365$ нм) происходит изменение изотерм $\pi=f(A)$, связанное с переходом молекул азокоричной кислоты из транс- в цис-конфигурацию и формированием менее плотного монослоя. Показано, что цис-транс изомеризация в плавающем слое обратима. Анализ электронных спектров пленок Ленгмюра-Блоджетт позволил зафиксировать преимущественное образование J-агрегатов 4-(4'-нонилоксифенилазо)коричной кислоты.

6. При исследовании систем полимер-каламитный мезоген показано, что замещенные коричной кислоты обеспечивают гидрофилизацию поверхности полимера и ее защиту в условиях светотеплового старения. Установлено незначительное влияние природы мезогенных добавок на текучесть расплава полимера и трибологические параметры мокрого трения, в то время как в процессе сухого трения наблюдается повышение коэффициента и момента трения на 20...36% при замене стандартных стабилизаторов на замещенные коричные кислоты.

7. Проведены комплексные испытания мезогенных соединений с активными заместителями в качестве стабилизаторов полимерных материалов. Показано, что эффективность свето- и термостабилизирующего действия синтезированных веществ в композициях на основе полиэтилена высокого давления и эластомеров превосходит таковую для ряда промышленных стабилизаторов. Каламитные мезогены испытаны в качестве рециклизаторов при вторичной переработке полиэтилена. Экспериментально показано, что малые добавки полученных веществ позволяют осуществить рециклинг полиэтилена с получением однородных материалов с хорошими физико-механическими показателями.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

1. Кувшинова, С.А. 4-(4'-алкоксибензолокси)коричные кислоты: синтез, полиморфизм, применение / С.А. Кувшинова, Дм.С. Фокин, И.В. Новиков, К.М. Литов, В.А. Бурмистров // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2008. – Вып. 3 (25). – с 5-11.
2. Фокин, Дм.С. Мезогенные модификаторы для поливинилхлорида / Дм.С. Фокин, С.А. Кувшинова, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2009. – Вып. 2 (28). – с. 78-88.
3. Фокин, Дм.С. Светотермостабилизирующая эффективность мезогенных дизамещенных азобензолов в композициях на основе полиэтилена / Дм.С. Фокин, С.А. Кувшинова, Д.М. Васильев, В.А. Бурмистров // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2009. – Вып. 3 (29). – с. 14-20.
4. Кувшинова, С.А. Стабилизирующее действие мезогенных соединений в процессах старения каучуков / С.А. Кувшинова, Дм.С. Фокин, Д.М. Васильев, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман // Каучук и резина. – 2010. – № 5. – с. 15-19.

5. Фокин, Дм.С. Синтез и мезоморфные свойства замещенных фенилбензоатов / Дм.С. Фокин // Тез. докл. Дни науки – 2007 Фундаментальные науки – специалисту нового века. – Иваново. – 23-апреля – 20 мая 2007 г. . – С 160.
6. Кувшинова, С.А. Мезогенные светотермостабилизаторы для полиэтилена и поливинилхлорида / С.А. Кувшинова, Дм.С. Фокин, В.А. Бурмистров О.И. Койфман // Тез. докл. III Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия». – Ярославль. – 20-22 мая 2008 г. – С. 45-47.
7. Кувшинова, С.А. Стабилизация эластомеров мезогенными соединениями / С.А. Кувшинова, Дм.С. Фокин, Д.М. Васильев, В.А. Бурмистров О.И. Койфман // Тез. докл. III Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия». – Ярославль. – 20-22 мая 2008 г. – С. 47-48.
8. Фокин, Дм.С. Структура ленгмюровских слоев тетраалканоилоксигидрохинонов / Дм.С. Фокин, Л.А. Валькова, С.В. Зяблов, О.И. Койфман // Тез. докл. II Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях». – Москва. – 27-29 мая 2009. – с.433-434.
9. Фокин, Дм.С. Диэлектрические свойства и ориентационная упорядоченность некоторых полярных азо- и азоксибензолов / Дм.С. Фокин, С.А. Кувшинова, И.В. Новиков, В.В. Александровский, М.К. Исляйкин, В.А. Бурмистров // Тез. докл. VII Международной научной конференции «Лиотропные жидкие кристаллы и наноматериалы совместно с симпозиумом «Успехи в изучении термотропных жидких кристаллов» (V Чистяковские чтения)». – Иваново. 22-25 сентября 2009. – С. 159.
10. Кувшинова, С.А. Стабилизация ПП мезогенными альдегидами / С.А. Кувшинова, Дм.С. Фокин, В.А. Бурмистров О.И. Койфман // IV Всеросс. науч. конф. (с междунар. уч.) «Физико-химия процессов переработки полимеров». – Иваново. – октябрь 2009. – с. 123-124.
11. Фокин, Дм.С. Синтез и мезоморфные свойства некоторых мономерных акрилатов / Дм.С. Фокин, С.А. Кувшинова, В.А. Бурмистров // Тез. докл. XII Молодежной конференции по органической химии. – Суздаль. – 7 - 11 декабря 2009. – С. 406-409.
12. Фокин, Дм.С. Количественный анализ структуры ленгмюровских слоев производных трифенилена / Дм.С. Фокин, Л.А. Валькова, Г.В. Сибрина, О.И. Койфман // Тез. докл. XII Молодежной конференции по органической химии. – Суздаль. – 7 - 11 декабря 2009. – С. 410-413.
13. Фокин, Дм.С. Мезоморфные и анизотропные свойства систем 4-гидроксиалкилокси-4'-цианоазоксибензолы – 4-пентилокси-4'-цианобифенил / Дм.С. Фокин, С.А. Кувшинова, В.А. Бурмистров // Тез. докл. V научной конференции молодых ученых «Жидкие кристаллы и наноматериалы». – Иваново. – 20-30 апреля 2010. – с.38-39.
14. Фокин, Дм.С. Структура плавающих слоев бегеновой кислоты / Дм.С. Фокин, Л.А. Валькова, А.С. Глибин, О.И. Койфман // Тез. докл. VI международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании». – Иваново. – 21–24 сентября 2010. – с.303.
15. Фокин, Дм.С. Структура ленгмюровских слоев 4-нонилоксифенилазокоричной кислоты / Дм.С. Фокин, Л.А. Валькова, С.А. Кувшинова, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман // Тез. докл. XIV Национальной конференции по росту кристаллов. – Москва. – 6-10 декабря 2010. – с.79.
16. Фокин, Дм.С. Цис-транс фотоизомеризация в ленгмюровских слоях 4-нонилоксифенилазокоричной кислоты / Дм.С. Фокин, Л.А. Валькова, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман // Тез. докл. XIV Национальной конференция по росту кристаллов. – Москва. – 6-10 декабря 2010. – с.80.