

УДК 541.64:539.2

НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1997 г. Р. В. Тальрозе*, И. А. Платэ*, Е. Р. Зубарев*, В. Н. Василец**,
Т. И. Юранова**, А. В. Ковальчук**

* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

** Институт энергетических проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 09.07.96 г.

Принята в печать 17.07.96 г.

Продемонстрирована возможность создания новых полимерных ЖК-композитов в виде двуслойных сандвичевых структур. Такие материалы обладают совокупностью механических свойств, присущих пленкам на основе фторсодержащих полимеров, а также оптическими и термическими характеристиками, связанными с ЖК-характером упаковки мезогенных групп в гребнеобразных полимерах. Эта задача решается путем привитой постполимеризации мезогенного мономера на поверхности пленок фторсодержащих полимеров, индуцированной одновременным действием вакуумного ультрафиолетового облучения и кислорода воздуха. Рассмотрены возможный механизм формирования активных центров и их химическое строение. Показано влияние химического строения подложки на процессы генерации активных центров и толщину привитого слоя ЖК-полимера.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с появлением 20 лет назад и последующим успешным развитием работ, посвященных термотропным ЖК-полимерам [1, 2], небезынтересно вспомнить, что В.А. Каргин был первым, кто в 1941 г. указал [3] на то, что ЖК-состояние именно для полимеров должно проявляться в максимальной степени, и тем самым предвосхитил возникновение этой области исследований за 30 лет до появления первых экспериментальных работ по термотропным ЖК-полимерам.

Гребнеобразные ЖК-полимеры [1, 2] представляют собой особый класс систем, в которых совокупность признаков, присущих жидким кристаллам и обычным гибкоцепочным полимерам, обеспечивает уникальную возможность регулирования структурных, электрических, оптических и электрооптических характеристик полимерных материалов. Для этого используются "рычаги управления", известные как в физике жидких кристаллов, так и в физике полимеров.

Возникает вопрос, можно ли сочетать чувствительность обычных жидких кристаллов к внешним воздействиям с достаточно стабильными и надежными физико-механическими характеристиками, которые в большинстве своем не обладают широко распространенные гребнеобразные полимеры, например полиакрилаты и полисилоксаны.

Один из возможных подходов к созданию таких материалов, разрабатываемый нами в последние

годы [4, 5], основан на использовании принципа химической модификации полимеров. В его основе лежит привитая полимеризация, которую эффективно применили еще в 60-х годах Каргин и Платэ [6, 7] для создания полимерных систем с заданной совокупностью свойств. Такой принцип мог бы оказаться полезен и для получения ЖК-композитов, когда в результате модификации поверхности "базового" полимера прививкой ЖК-полимера возникла бы структура сандвичевого типа. При этом толщина слоя привитого ЖК-полимера соизмерима с толщиной подложки, причем подложка должна обеспечить механическую прочность системы в целом.

Предметом настоящего исследования явилось изучение возможности создания привитого слоя гребнеобразного ЖК-полимера на поверхности фторполимерной пленки (подложки) и сопоставление термических и оптических свойств линейного гребнеобразного ЖК-полимера и полимера, получаемого в условиях привитой полимеризации на специально обработанной поверхности.

В качестве модельной системы был использован 4-циано-4'-бифенилоксибутилакрилат – мезогенсодержащий мономер с температурой плавления 94°C, а в качестве подложки – ПТФЭ и сополимер на основе тетрафторэтилена и гексафтормонопропилена (ФЭП). Выбор последних в качестве подложек был продиктован обнаруженным ранее [8, 9] образованием фторсодержащих пероксидов в пленках

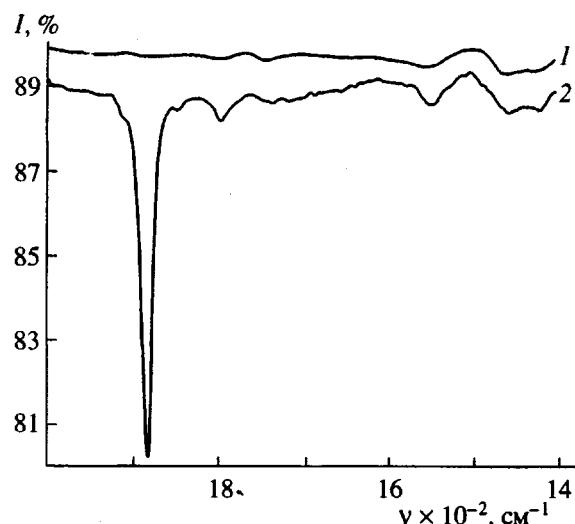


Рис. 1. ИК-фурье-спектры пленки ФЭП до (1) и после облучения (2).

фторполимеров под действием вакуумного УФ-облучения с одновременным окислением атомарным кислородом воздуха. Такие пероксиды способны к образованию активных, но весьма стабильных радикалов, которые могли бы играть роль активных центров, индуцирующих процесс привитой полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и очистку мономера осуществляли по методике [10]. Подложками служили пленки ПТФЭ (ГОСТ 5-1078-71) и ФЭП – сополимер тетрафторэтилена (85%) и гексафтпропилена (15%) (Teflon FEP, "DuPont", USA) толщиной 25–100 мкм.

Для создания активных центров на поверхности подложки, способных инициировать постполимеризацию, использовали вакуумное ультрафиолетовое (ВУФ) излучение резонансной ксеноновой лампы КсР-2А [11] с длиной волны 147 нм. Образцы ПТФЭ и ФЭП в виде дисков диаметром 16 мм и толщиной 10–130 мкм обрабатывали ВУФ-излучением в вакуумной камере при давлении воздуха 4×10^2 Па и потоке 20 см³/мин. Расстояние между образцом и окошком лампы составляло 30 мм.

Интенсивность ВУФ-излучения контролировали "солнечно-слепым" фотодиодом ФД-34; она составляла 3×10^{15} квант/с. Как было показано ранее [8], описанные выше экспериментальные условия соответствуют максимальной скорости фотоокисления в процессе совместного действия ВУФ-излучения, падающего на поверхность полимера, и атомарного кислорода, образующегося при частичном поглощении ВУФ-излучения в воздушной среде.

Для осуществления прививочной полимеризации подложку облученной стороной прижимали к поверхности предварительно проплавленного в вакууме мономера, расположенного на нагревательном элементе. Толщину слоя мономера определяли прокладкой из алюминия, она равна 30–100 мкм. Образец предварительно откачивали в вакуумной камере до давления 1 Па. Нагревание образца до соответствующей температуры и выдержку в ходе прививки осуществляли в атмосфере азота особой чистоты при давлении 10^3 Па. Температуру нагревателя контролировали с помощью медно-константановой термопары с точностью 0.5°C. Такие условия прививки позволяли, во-первых, обеспечить надежный тепловой контакт образца с нагревателем и, во-вторых, предотвратить ингибирующее действие кислорода воздуха на процесс прививочной полимеризации.

ИК-спектры пропускания и МНПВО регистрировали с помощью ИК-фурье-спектрометра "Perkin-Elmer-1720X", снабженного приставкой МНПВО фирмы "Harick" (призма KRS-5, угол 45°, 25 отражений). ЭПР-спектры снимали на радиоспектрометре АЕ 4700 (Минск). Для исследования фазовых переходов использовали дифференциальный сканирующий калориметр "Mettler TA 4000".

Оптические свойства изучали с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ Л-312, оборудованного нагревательным столиком для образцов RNMK-05 (Boetius).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Идея создания полимерного ЖК-композита со структурой типа сандвича предполагает, что формирование привитого слоя ЖК-полимера на поверхности пленки фторсодержащего полимера является двустадийным процессом. При этом на первой стадии осуществляется генерация активных центров, на которых в дальнейшем должна пройти прививочная полимеризация соответствующего мономера.

Для понимания механизма образования и природы активных центров следует прежде всего принимать во внимание тот факт, что предварительное облучение поверхности полимерной пленки действием ВУФ-излучения осуществляется в присутствии малых добавок кислорода воздуха. В этих условиях следовало ожидать появления продуктов фотоокисления, которые могли бы быть источниками образования активных центров на поверхности.

На рис. 1 представлены спектры МНПВО пленки ФЭП до (кривая 1) и после (кривая 2) ВУФ-облучения при давлении воздуха 4×10^2 Па. Видно, что вследствие ВУФ-облучения появляются новые полосы поглощения в ИК-спектре МНПВО с максимумами при 1884, 1880 и 1775 см⁻¹,

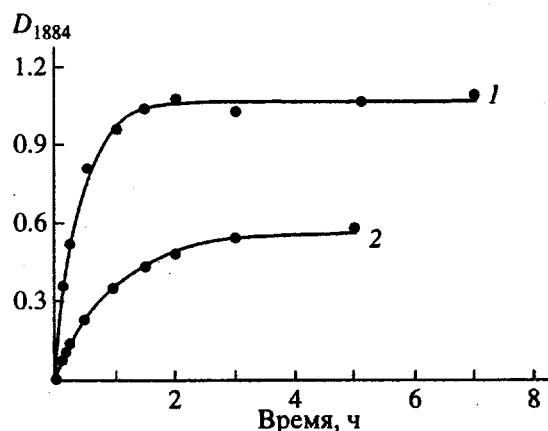


Рис. 2. Кривые накопления продуктов окисления как функция времени облучения ВУФ-пленок ФЭП (1) и ПТФЭ (2).

которые связаны с валентными колебаниями группы $C=O$ во фториде карбоновой кислоты (CF_2COF), в перфторкарбоновом эфире (CF_2COO) и в перфторкарбоновой кислоте (CF_2COOH) соответственно. Это означает, что в указанных условиях действительно идет процесс фотоокисления, основным продуктом которого является фторид карбоновой кислоты CF_2COF . Кривые накопления групп CF_2COF , представленные на рис. 2, показывают что их концентрация в поверхностном слое достигает предельного значения после 1–1.5 ч облучения.

Одновременно с появлением указанных стабильных продуктов фотоокисления спектры ЭПР регистрируют образование радикалов. ЭПР-спектр пленки ФЭП, наблюдавшийся после ВУФ-облучения, представляет собой ассиметричный синглет (рис. 3) с расщеплением 20–30 Гц и g -фактором 2.004. Такой спектр наблюдали ранее [8] при ВУФ-облучении ПТФЭ в вакууме и последующем взаимодействии с атмосферой воздуха. Он был идентифицирован как принадлежащий стабильно-му перекисному концевому радикалу CF_2OO^{\cdot} .

Возникает вопрос, могут ли образовавшиеся стабильные и радикальные продукты фотоокисления быть теми самыми активными центрами, на которых происходит привитая полимеризация. Очевидно, что они сами по себе не являются центрами роста привитых цепей, однако могут служить источником генерации активных центров.

Поэтому ответ на вопрос о природе активных центров предполагает рассмотрение условий, в которых протекает вторая стадия процесса, а именно, нагревание предварительно обработанной подложки с нанесенным слоем мономера до 100°C в атмосфере азота.

Если вернуться к радикальному продукту фотоокисления, CF_2OO^{\cdot} , то он малоактивен, однако на-

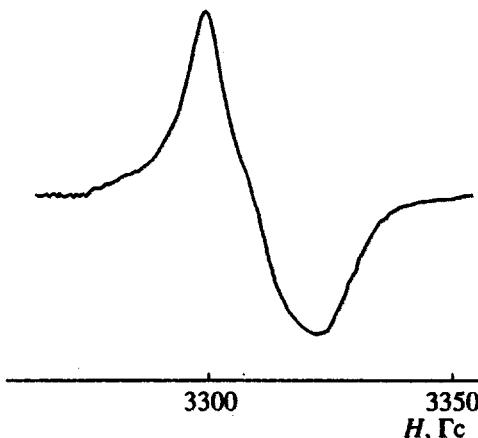


Рис. 3. Спектр ЭПР пленки ФЭП после обработки ВУФ-облучением в течение 60 мин при давлении 3.3 Па.

гревание образца до 100°C, вызывает термическое разложение этого радикала с образованием более активных радикалов типа CF_2O^{\cdot} или CF_2^{\cdot} , которые уже могут служить активными центрами.

Одновременно с этим ИК-спектры МНПВО, приведенные на рис. 4, регистрируют изменения в составе продуктов, наблюдаемые при хранении ВУФ-облученного образца в атмосфере азота при 100°C. Отметим, что если хранение в вакууме практически не приводит к каким-либо заметным изменениям в ИК-спектре (рис. 4, спектр 2), то выдержка в атмосфере азота при 100°C в течение 1 ч вызывает существенное перераспределение в составе продуктов (при практически неизменном их общем количестве) в пользу перфторированных карбоксильных групп (рис. 4, спектр 3). Можно предположить, что при повышении температуры

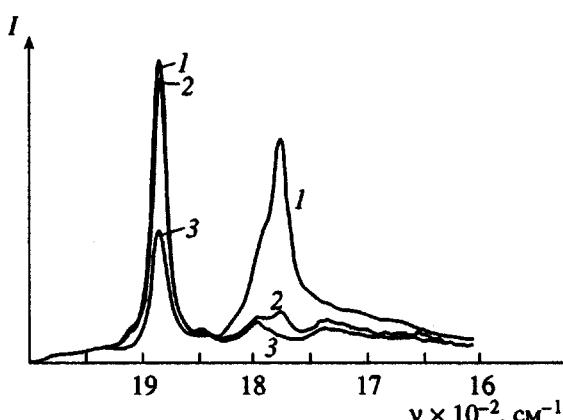


Рис. 4. ИК-фурье-спектры пленки ФЭП, снятые сразу после облучения (1), а также при их хранении после облучения в вакууме в течение 120 мин при комнатной температуре (2) и в азоте в течение 60 мин (3).

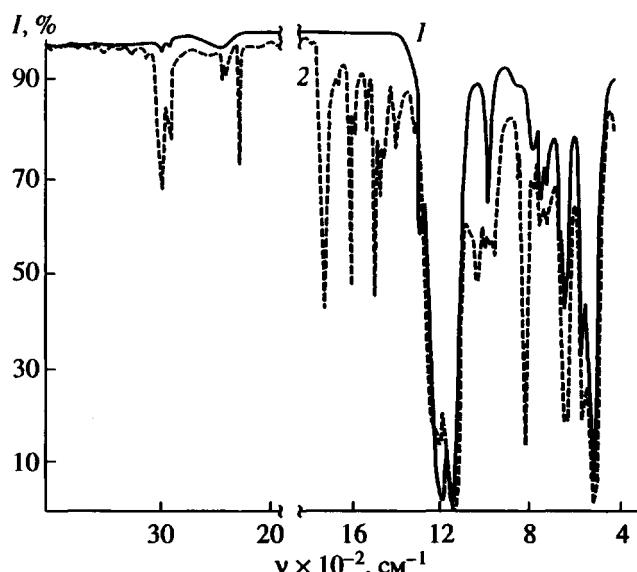


Рис. 5. ИК-фурье-спектры исходной пленки ПТФЭ (1) и той же пленки с привитым слоем ЖК-полимера (2).

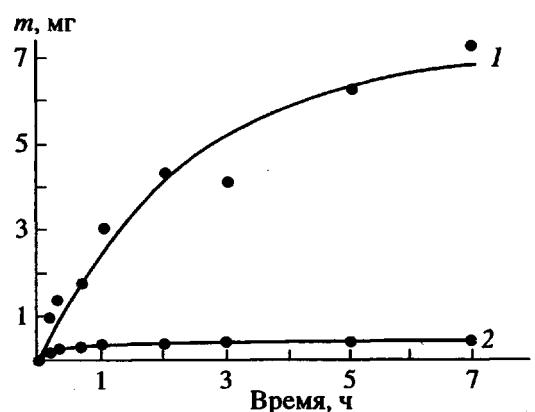


Рис. 6. Кривые накопления гомополимера (1) и привитого полимера (2) во времени при 100°C.

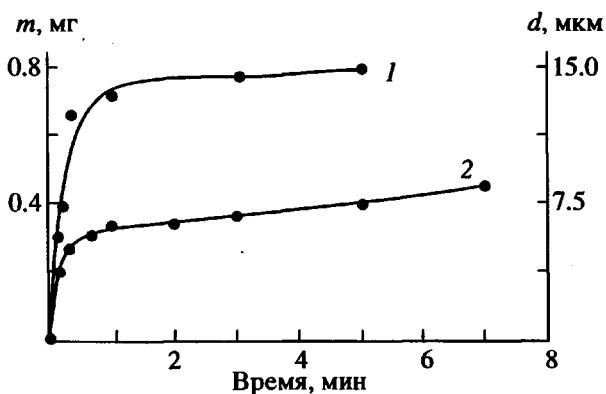
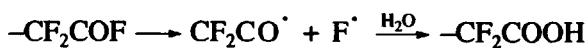


Рис. 7. Кривые накопления привитого слоя при изменении времени контакта мономер-облученная пленка ФЭП (1) и ПТФЭ (2) при 100°C.

происходит разложение групп CF_2COF и последующий гидролиз продуктов при взаимодействии с атмосферным воздухом по следующей схеме:



Итак, образующиеся при термическом разложении стабильного продукта промежуточные радикальные частицы в совокупности с продуктами термического разложения стабильных радикалов являются теми активными центрами, которые способны инициировать прививочную полимеризацию акрилового мономера с мезогенными группами.

Факт образования привитого слоя гребнеобразного полимера однозначно доказан данными ИК-фурье-спектроскопии. Сопоставление спектра, снятого для исходной пленки ФЭП и пленки, содержащей привитой слой, указывает на появление новых полос при 2922, 2853, 2224, 1729, 1603, 1494, 1397, 1040 и 822 cm^{-1} , характерных для спектра ЖК-гомополимера (рис. 5).

Очевидно, что прививочная полимеризация при высокой температуре должна сопровождаться термической гомополимеризацией. Это хорошо видно из приведенных на рис. 6 кривых накопления привитого полимера и гомополимера во времени. Количество гомополимера в нанесенном слое при протекании реакции постполимеризации из расплава существенно выше количества привитого полимера. Тем не менее толщина привитого слоя оказывается соизмеримой по порядку величины с толщиной используемых подложек, хотя известно, что в большинстве описанных случаев прививки из раствора мономера на твердую поверхность в условиях постполимеризации речь идет о толщине существенно меньшей 1 мкм [12, 13]. Анализ зависимости привеса и толщины привитого слоя от времени полимеризации (рис. 7) показывает, что степень конверсии полимера при 100°C достигает предельного значения спустя 40–50 мин после нанесения мономера на поверхность предварительно обработанной пленки. Дальнейшее увеличение времени пребывания мономера на поверхности уже не влияет на степень конверсии. Вместе с тем хорошо видно, что степень прививки существенно зависит от типа подложки: толщина привитого слоя на пленке ФЭП больше его толщины на ПТФЭ.

Причины наблюдаемого различия следует, по-видимому, искать в количестве активных центров, образующихся на пленках различного химического строения. Это видно из данных, приведенных на рис. 2. Действительно, общее количество продуктов окисления под действием света, являющихся источником активных центров (на которых впоследствии осуществляется процесс привитой постполимеризации), на пленках ФЭП в несколько раз выше, чем на пленках ПТФЭ.

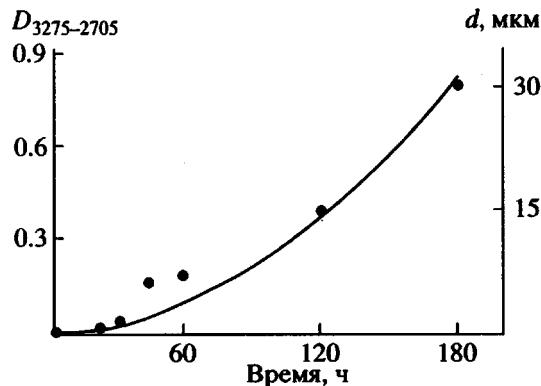


Рис. 8. Оптическая плотность полос колебаний $v(\text{CH})$ и толщина привитого слоя d при изменении времени облучения при 100°C .

Вопрос о влиянии химического строения подложки на количество образующихся активных центров в процессе облучения остается пока открытым. Однако если предположение о влиянии количества активных центров на толщину привитого слоя верно, то она, в свою очередь, должна зависеть от продолжительности облучения для пленки одного и того же полимера. Последнее однозначно подтверждается измерениями толщины прививаемого слоя как функции времени облучения поверхности пленки: она возрастает с увеличением времени облучения (рис. 8). Этот результат представляется весьма существенным, поскольку открывает способ регулирования толщины привитого слоя и, как следствие, соотношения толщины связанных слоев в структуре типа сэндвич с помощью изменения условий предварительной обработки поверхности.

Данные оптической поляризационной спектроскопии подтверждают наличие в привитом слое ЖК-фазы, имеющей нехарактеристическую текстуру и переходящей в изотропное состояние при 124°C . Это, как упоминалось выше, соответствует температуре просветления $T_{\text{пр}}$ нематического гомополимера.

На рис. 9 приведена температурная зависимость оптического пропускания (прозрачности) пленки, содержащей привитой слой толщиной 15 мкм. Поскольку никаких предварительных ухищрений для создания макроскопической ориентации привитого слоя сделано не было, следствием неоднородной ориентации оказывается заметное рассеяние света при комнатной температуре. Нагревание пленки приводит к росту оптической прозрачности, который наиболее ярко выражен вблизи $T_{\text{пр}}$. Выше $T_{\text{пр}}$ общая прозрачность образца близка к прозрачности исходной необработанной пленки ФЭП. Процесс обратим, и при охлаждении прозрачность падает как следствие формирования

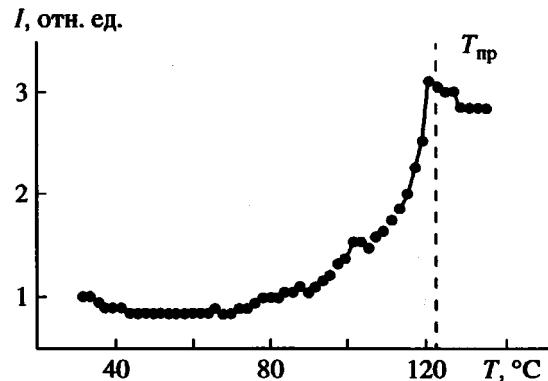


Рис. 9. Температурная зависимость оптической прозрачности пленки ФЭП с привитым слоем ЖК-полимера.

неоднородно ориентированных нематических доменов.

При создании ЖК-композитов наиболее важно добиться макроскопической ориентации и получить однородно ориентированные системы. Один из подходов к решению данной проблемы в нашем случае заключается в деформировании сэндвичевых структур в условиях одноосного растяжения. При этом очевидно, что направление и степень ориентации ЖК-слоя должны в существенной степени определяться температурными условиями процесса деформирования, поскольку ЖК-полиакрилаты при комнатной температуре представляют собой, как правило, хрупкие стекла. Первые эксперименты показали, что растяжение пленок фторсодержащих полимеров с привитым слоем ЖК-полимера при температуре вблизи температуры стеклования последнего ($T_c = 56^\circ\text{C}$) сопровождается одновременной ориентацией обоих слоев. Об этом свидетельствуют ИК-спектры, снятые в поляризованном свете (рис. 10). Хорошо видно,

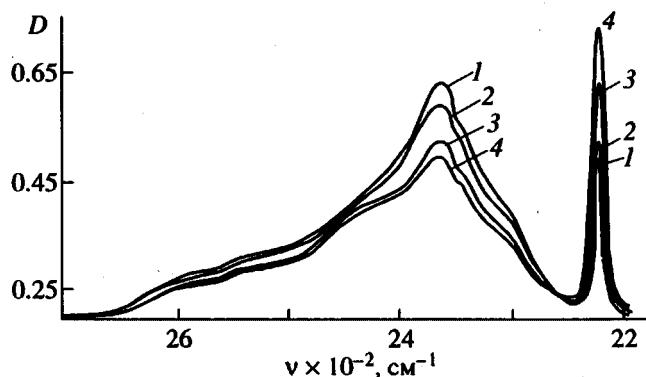


Рис. 10. ИК-фурье-спектры, снятые в поляризованном свете с параллельной (1, 2) и перпендикулярной (3, 4) поляризацией для деформированной при 60°C пленки ФЭП-жидкий кристалл со степенью растяжения 20 (1, 3) и 50% (2, 4).

что полоса поглощения $\nu(\text{CF})$ (2365 см^{-1}) характеризуется величиной дихроичного отношения $(R_{\perp}/R_{\parallel}) R < 1$, в то время как дихроичное отношение полосы $\nu(\text{CN})$ при $2229 \text{ см}^{-1} R > 1$, что указывает на различное направление ориентации соответствующих молекулярных фрагментов относительно оси растяжения. Поэтому, как и следовало ожидать, участки основной цепи фторполимера ориентируются вдоль оси ориентации, тогда как нитрилсодержащие мезогенные фрагменты в боковой цепи ЖК-полиакрилата направлены преимущественно перпендикулярно оси ориентации.

Таким образом, суммируя основные результаты, можно заключить, что привитая постполимеризация, индуцированная предварительной обработкой поверхности полимерной пленки ВУФ-облучением, может рассматриваться как весьма эффективный способ создания полимерных ЖК-композитов в виде сандвичевых структур. В этом случае ЖК-полимер оказывается "пришитым" к поверхности полимерной подложки, имеющей соответствующее химическое строение и обеспечивающей механическую стабильность и прочность материала в целом. Предлагаемый подход к созданию ЖК-композита позволяет "выращивать" достаточно толстые (1–30 мкм) слои привитого полимера, способные к проявлению термических и оптических свойств, присущих ЖК-гомополимеру. При этом обратимый фазовый переход нематик \rightleftharpoons изотропный расплав происходит в твердой полимерной пленке без какого бы то ни было изменения ее агрегатного состояния и не приводит к разрушению привитого слоя. Продемонстрированная возможность создания ориентированной ЖК-структуры открывает путь к получению пле-

ночных ЖК-композитов с комплексом регулируемых оптических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
- Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
- Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Журн. физ. химии. 1941. Т. 15. С. 1022.
- Vasilets V.N., Kovalchuk A.V., Yuranova T.I., Ponomarev A.N., Talroze R.V., Zubarev E.R., Platé N.A. // Polym. Adv. Techn. 1996. V. 7. № 1. P. 173.
- Talroze R.V., Zubarev E.R., Merekalov A.S., Vasilets V.N., Yuranova T.I., Kovalchuk A.V. // Polym. Prepr. 1996. V. 37. № 1. P. 54.
- Каргин В.А., Платэ Н.А., Козлов П.В., Конорева И.И. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 1. С.114.
- Каргин В.А., Платэ Н.А., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 1. С. 166.
- Vasilets V.N., Kovalchuk A.V., Ponomarev A.N. // J. Photopolym. Sci. and Technol. 1994. V. 7. № 1. P. 165.
- Байдаровцев Ю.П., Василец В.Н., Пономарев А.Н., Дорофеев Ю.Н., Скурат В.Е. // Хим. физика. 1994. Т. 3. № 10. С. 1405.
- Kostromin S.G., Shibaev V.P., Platé N.A. // Liq. Cryst. 1987. V. 2. № 2. P. 195.
- Яковлев С.А. // Оптико-механическая пром-сть. 1978. № 4. С. 52.
- Григорьев Ю.Н., Савостьянов В.С., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н., Загорец Р.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1765.
- Пономарев А.Н., Крицкая Д.А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 10. С. 786.

A New Approach to Preparation of Liquid Crystal Composites Based on Comb-Shaped Polymers

R. V. Tal'roze*, N. A. Platé*, E. R. Zubarev*, V. N. Vasilets**,
T. I. Yuranova**, and A. V. Koval'chuk

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

**Institute of Energy Problems in The Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia

Abstract—New polymeric LC composites of a bilayer sandwich structure were prepared. Such materials possess a combination of mechanical properties typical of the films of fluorocontaining polymers and the optical and thermal characteristics that are due to the LC arrangement of mesogenic groups in comb-shaped polymers. These systems were prepared by grafting a mesogenic monomer onto the surface of fluoropolymer films. The grafting was conducted by post polymerization induced by the combined action of vacuum UV radiation and the oxygen of air. The mechanism describing the formation of active centers and the chemical structure of these centers were suggested. The chemical structure of support was shown to control the generation of active centers and the thickness of grafted layer of the LC polymer.