

УДК 541(64+14):539.2

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ IN-SITU ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АКРИЛАТОВ¹

© 1997 г. В. Л. Ходжаева*, И. И. Константинов*, Р. Л. Magagnini**, Е. Л. Tassi**

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

**Dipartimento di Ingegneria Chimica, Universita di Pisa via Diotisalvi 2, 56126 Pisa, Italy

Поступила в редакцию 05.11.96 г.

Принята в печать 18.02.97 г.

Методом ИК-спектроскопии изучена фотополимеризация ориентированных ЖК-акрилатов: 4-*n*-гексилоксифенил-4'-акрилоилоксигексилоксибензоата (M-1) в S_A -фазе и (S)-4-(5-акрилоилокси-4-метилпента-ноилокси)-4'-*n*-октилоксибифенила (M-2) в хиральной S_I^* -фазе. Показано, что в отсутствие фотоинициатора УФ-облучение ЖК-слоев сопровождается практически полной конверсией мономеров. Степень ориентации в полимерной пленке на основе M-2 совпадает со степенью ориентации в исходном акрилате и составляет 0.65, тогда как в пленке на основе M-1 она снижается на 15% по сравнению с таковой в исходном мономере. Степень ориентации в полимерных пленках остается постоянной при их нагревании до 60°C. При дальнейшем нагревании степень ориентации резко снижается в тех температурных областях, в которых происходит конформационное разупорядочение в боковых группах полимеров.

Фотоинициированная полимеризация ЖК-акрилатов в ориентированном состоянии позволяет формировать пленки и покрытия из ориентированных ЖК-полимеров, представляющие практический интерес в качестве электрооптических материалов [1–7].

При фотополимеризации ориентированного ЖК-мономера в присутствии фотоинициатора и ингибитора термической полимеризации фиксируется на макроскопическом уровне дальний порядок мезогенных групп в полимере, контролируемый методом ДЛП. Используемый при этом наиболее простой метод получения ЖК-мономера в виде монодомена основан на ориентировании мономера на подложке с полимерным покрытием. Молекулы мономера, нанесенного на такую подложку, ориентируются гомогенно в направлении натирания подложки.

Факторами, влияющими на формирование ориентированной полимерной пленки в процессе фотополимеризации, являются соотношение между температурой стеклования полимера и температурой полимеризации, использование добавок – инициатора фотополимеризации и ингибитора термической полимеризации, влияющих на мезоморфные свойства мономерной композиции.

В связи с этим представляется важным получение мономерных соединений с мезоморфными свойствами, обеспечивающими ориентационный порядок в широком интервале температур и в то же время исключающими необходимость исполь-

зования добавок. Кроме того, представляет интерес и формирование полимерных пленок с иной, а именно гомеотропной или наклонной ориентацией, при которой длинные оси мезогенных групп полимера ориентированы перпендикулярно или наклонно к плоскости подложки.

Синтез таких соединений и изучение их ориентационных свойств во взаимосвязи с процессами формирования ориентированных полимерных пленок при фотополимеризации являются предметом настоящего сообщения. В качестве метода исследования выбрана ИК-спектроскопия, позволяющая определять как ориентационные, так и конформационные характеристики изучаемых соединений, а также контролировать степень конверсии при фотополимеризации.

Объектами исследования служили два мономера акрилового ряда $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ (M-1), $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2^*\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}$ (M-2) и полимеры на их основе, полученные радикальной полимеризацией в растворе (П-1 и П-2) и фотополимеризацией ЖК-пленок (Пл-1 и Пл-2).

Особенностью строения M-2 является наличие асимметрического атома в гибкой связке, соединяющей акрилатную группу с мезогеном.

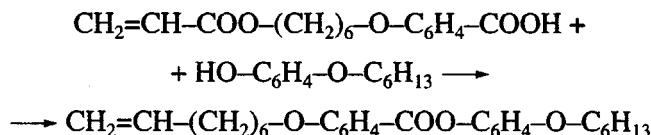
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров

4-*n*-Гексилоксифенил-4'-акрилоилоксигексилоксибензоат (M-1). Синтез проводили в четыре

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 94-1482).

стадии в соответствии с методикой [8] кроме последней стадии, которая была выполнена в более мягких условиях по схеме



В плоскодонную колбу емкостью 100 мл, снаженную магнитной мешалкой, помещали 3.29 г (11.25×10^{-3} моля) 4-(6-акрилоилоксигексилокси)бензойной кислоты, 2.16 г (11.1×10^{-3} моля) 4-гексилоксифенола, 2.3 г (11.2×10^{-3} моля) N,N'-дициклогексилкарбодиимида, 0.165 г (1.1×10^{-3} моля) пирролидинопиридина и 60 мл CH_2Cl_2 . Раствор интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. Возникший осадок N,N'-дициклогексилмочевины отделяли на фильтре, а фильтрат пропускали через слой силикагеля элюированием CH_2Cl_2 . Растворитель удаляли в роторном испарителе и остаток перекристаллизовывали из этанола. Выход 3.16 г (60% от теории). Продукт представляет собой бесцветные кристаллы со следующей схемой фазовых переходов при охлаждении изотропного расплава I: I 63.8°C —N 54.2°C —S_A 30.9°C —K (N — нематик, S_A — смектик A, K — кристалл).

S-4-(5-акрилоилокси-4-метилпентаноилокси)-4'-n-октилоксибифенил (M-2). Синтез этого соединения проводили также в четыре стадии по описанной нами ранее методике [9]. Выход конечного продукта составил 53% от теории. Бесцветные кристаллы имеют следующую последовательность фазовых переходов при охлаждении изотропного расплава: I 65.3°C —S_I* 23.4°C —K (S_I* — хиральный смектик I).

Смектические фазы обоих мономеров проявляют тенденцию к значительному переохлаждению.

Получение полимеров

Фотополимеризацию мономеров проводили в смектической фазе в тонком слое (~10 мкм) между двух плоскопараллельных пластин КВг, которые предварительно подвергали быстрой полировке на фланели с добавлением этилового спирта. Такая обработка обычно приводит к образованию пористой поверхности [10], рельеф которой должен способствовать формированию гомеотропной ориентации молекул в ЖК-фазе. Образцы предварительно нагревали на 5°C выше температуры перехода в изотропную фазу и охлаждали до 46°C , что соответствовало максимальной степени ориентации смектических фаз в обоих образцах. В качестве источника УФ-излучения использовали ртутно-кварцевую лампу ДРК-120. Время облуче-

ния 60 с при интенсивности светового потока $\sim 8 \times 10^{-3}$ Дж/см².

Радикальную полимеризацию мономеров проводили по описанной ранее методике [11] в растворе абсолютного бензола при 75°C в течение 20 ч. Концентрация мономера составляла 15%, концентрация перекиси бензоила — 0.5 мол.%. Полимеры очищали двукратным осаждением из системы хлороформ—метанол и сушили в глубоком вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Полученные полимеры имели следующие параметры:

$$\begin{aligned} \text{П-1 } M_n = 10800, M_w/M_n = 1.98, \\ T_c = 30^\circ\text{C} \quad S_C 113^\circ\text{C} \quad I \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{П-2 } M_n = 10400, M_w/M_n = 1.85, \\ T_c = 52^\circ\text{C} \quad S_F^* 125^\circ\text{C} \quad S_C^* 182^\circ\text{C} \quad I \end{aligned}$$

Методика измерений

Мономеры и полимеры идентифицировали по ИК-спектрам. Чистоту мономеров контролировали методом ТСХ. Оптические наблюдения текстур и определение температуры фазовых переходов проводили с помощью поляризационного микроскопа "Leitz Ortholux Pol-BK", снабженного термосистемой "Mettler FP-900". Наблюдение текстуры мезофаз осуществляли в условиях как гомеотропной, так и планарной ориентации образцов при скорости изменения температуры 1 град/мин.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре "Specord M-80" в диапазоне волновых чисел 200–4000 см⁻¹. Изучение влияния температуры на ИК-спектры мономеров и полимеров проводили при скорости изменения температуры 0.1 град/мин и точности терmostатирования $\pm 1^\circ\text{C}$. Для получения спектров неориентированных образцов мономеры и полимеры препарировали в виде таблеток с KBr или в виде растворов в различных растворителях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [8] мономер М-1 описан как ЖК-соединение с энантиотропной N-фазой (K 56°C —N 63°C —I) без указания подробностей по приготовлению образца и условий оптического наблюдения. Использование стеклянных пластин, обработанных планарным ориентирующим агентом, позволило нам обнаружить монотропную S_A-фазу в виде конфокальной текстуры, которая возникает из N-фазы при охлаждении.

Известно, что S_A-фаза представляет собой свободно перемещающиеся относительно друг друга слои, образованные ортогонально расположенным молекулами. Внутри слоя молекулы не имеют трансляционного порядка и могут перемещаться в двух направлениях и вращаться вокруг

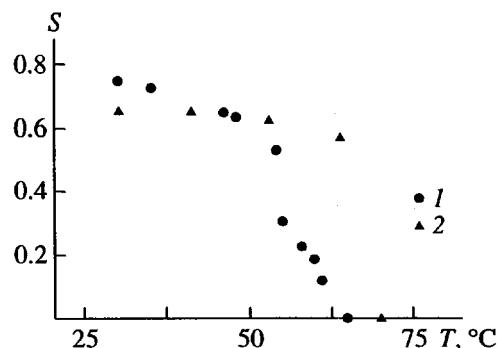


Рис. 1. Температурная зависимость степени ориентации образцов М-1 (1) и М-2 (2).

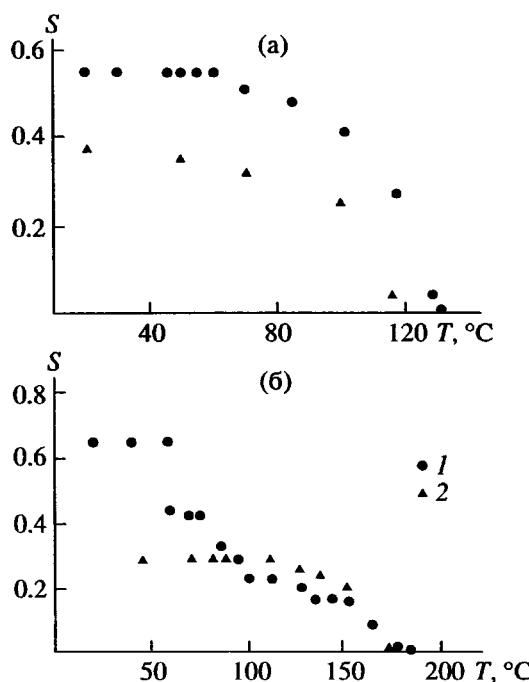


Рис. 2. Температурная зависимость степени ориентации в Пл-1 (а) и Пл-2 (б) при нагревании (1) и охлаждении образцов (2).

длинной оси. S_I -фаза представляет собой более упорядоченную мезофазу. Молекулы в слоях склонены относительно плоскости слоя и образуют упаковку гексагонального типа [12].

Из приведенных в экспериментальной части данных видно, что оба мономера имеют достаточно широкий интервал ЖК-состояния при относительно низких температурах, предположительно исключающих возможность термической полимеризации. Для проверки этого предположения ИК-спектры мономеров, preparedированных в виде таблеток с КВг, записывали в трех циклах нагревания и охлаждения в интервале 20–70°C. При этом признаки термической полимеризации отсутствовали: интенсивность полос виниловой

группы не уменьшалась и полосы, характерные для полимера, не появлялись. Это обстоятельство позволило исключить при фотополимеризации использование ингибитора, который обычно вводится в мономер для предотвращения преждевременного роста цепей.

При охлаждении изотропных расплавов М-1 и М-2, preparedированных в виде капиллярных слоев между пластинками КВг, до области ЖК-состояния длинные оси молекул мономеров располагались преимущественно перпендикулярно поверхности подложки, т.е. возникала гомеотропная ориентация. Такой тип ориентации был установлен по увеличению интенсивности полос поглощения с моментом перехода, перпендикулярным длинной оси мезогенных групп, и уменьшению интенсивности полос с моментом перехода, параллельным этой оси. В случае S_I^* -фазы речь идет о псевдогомеотропной ориентации.

Степень макроскопической ориентации $S = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$, где θ – угол между длинной осью молекулы и нормалью к поверхности подложки, определяли на основе измеренного дихроичного отношения R в соответствии с выражениями [13]: $S = R - 1/R + 2$ и $R = D_{\perp}^{iso} \times D_{\parallel}^{iso} / D_{\perp}^{iso} D_{\parallel}$, где D_{\perp}^{iso} и D_{\parallel}^{iso} – оптические плотности полос с перпендикулярной и параллельной поляризацией в спектре изотропной фазы, D_{\perp} и D_{\parallel} – оптические плотности тех же полос соответственно при температуре измерения. В качестве полос с перпендикулярной поляризацией использовали полосы 764 cm^{-1} для М-1 и 830 cm^{-1} для М-2, в качестве параллельно поляризованной выбрали полосу 1610 cm^{-1} для обоих мономеров.

На рис. 1 представлена температурная зависимость S . Как видно, в S_A -фазе М-1 степень ориентации возрастает по мере охлаждения образца, достигая максимального значения 0.73. Аналогичная зависимость наблюдается и для М-2. Однако в этом случае температурная зависимость в пределах S_I^* -фазы выражена в меньшей степени, и значения S не превышают 0.65, что, вероятно, связано с большей вязкостью этой высокоупорядоченной фазы.

Фотополимеризацию гомеотропно ориентированных образцов проводили при 46°C, что соответствовало $S = 0.65$ для обоих мономеров. Полосы, вызванные колебаниями в акрилатной группе, 1635 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$), 1408 cm^{-1} (δ_{CH_2}), 983 cm^{-1} (ρ_{CH}), 964 cm^{-1} (ρ_{CH_2}) и 1190 cm^{-1} (ν_{C-O}), полностью исчезают после УФ-облучения М-1 и значительно уменьшаются по интенсивности после облучения М-2. Конверсию мономеров оценивали по полосе виниловой группы 1408 cm^{-1} . Она составила 100% для М-1 и 92% для М-2.

Полученные фотополимеризацией полимерные пленки сохраняли гомеотропную ориентацию. В случае Пл-2 $S = 0.65$, что соответствовало исходному значению до облучения. В Пл-1 значение S составляло 0.55, т.е. было несколько ниже, чем в исходном мономере.

Определение границы термической стабильности гомеотропной ориентации полимерных пленок проводили в интервале температур от 20°C до температуры перехода в изотропную фазу. Степень ориентации определяли по ИК-спектрам при нагревании и охлаждении образцов. Результаты представлены на рис. 2. Видно, что S остается неизменной до 60°C. При дальнейшем нагревании степень ориентации снижается и падает до нуля при 127°C для Пл-1 и 187°C для Пл-2. Следует отметить, что полное разупорядочение в пленках из Пл-1 и Пл-2 происходит при температурах, соответствующих температурам изотропизации Пл-1 и Пл-2. Это свидетельствует о том, что ММ полимеров Пл-1 и Пл-2 сопоставимы с ММ образцов, полученных свободнорадикальной полимеризацией. Как видно на рис. 2б, график температурной зависимости S при нагревании образца имеет перегибы в области 80°C и 135°C, что соответствует изменениям в текстуре, наблюдаемым при поляризационно-оптической микроскопии Пл-2, полученного свободнорадикальной полимеризацией. Эти области температур связаны с переходами между ЖК-модификациями полимера. При охлаждении образцов Пл-1 и Пл-2 гомеотропная ориентация возникает вновь при переходе в ЖК-фазу, однако максимальное значение степени ориентации не превышает 0.35.

В релаксационные процессы в ориентированных пленках полимеров могут вносить вклад движения участков полимерных цепей и конформационная изомерия. Изучение молекулярного движения в Пл-1 и Пл-2 проводили на образцах, препарированных в виде таблеток с КBr с целью исключения ориентирующего влияния подложки на результаты измерений.

Установлено, что при нагревании Пл-2 происходят изменения интенсивности конформационно чувствительных полос в ИК-спектре. Для полосы маятниковых колебаний метиленовых групп в октилоксифрагменте (722 cm^{-1}) резкие изменения интенсивности наблюдаются при 80 и 131°C, а для полосы валентных колебаний C–O и C–C (1048 cm^{-1}) – при 80°C. На рис. 3 представлена температурная зависимость отношения оптической плотности полосы 722 cm^{-1} к оптической плотности полосы 516 cm^{-1} (неплоские деформационные колебания атомов углерода фенильного кольца).

На рис. 4 приведены фрагменты ИК-спектра в области колебаний ρ_{CH_2} и $\nu_{\text{C}-\text{O}}$. Из рисунков следует, что уменьшение пикиной интенсивности полосы 722 cm^{-1} при нагревании сопровождается ее

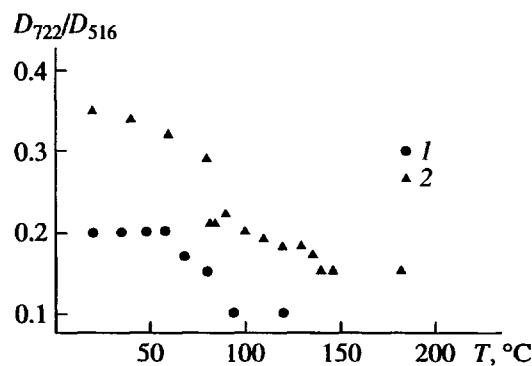


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности полосы 722 cm^{-1} в спектрах Пл-1 (1) и Пл-2 (2).

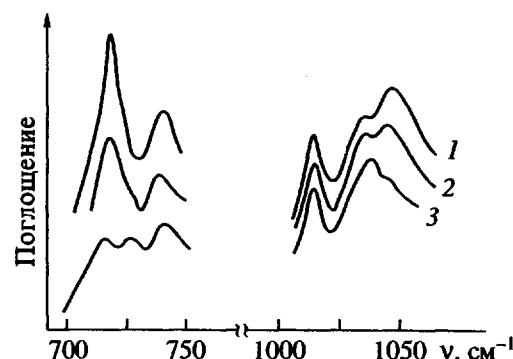


Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров Пл-2 при 20 (1), 85 (2) и 140°C (3).

асимметричным уширением и появлением высокочастотного максимума при 732 cm^{-1} . Асимметричное уширение полосы 722 cm^{-1} происходит вследствие наложения спектральных вкладов колебаний, различающихся по длинам *транс*-последовательностей *n*-парафинов. Появление высокочастотного плеча в соответствии с данными расчета частоты колебаний ρ_{CH_2} в зависимости от длины *транс*-последовательностей в *n*-углеводородах [14] является результатом уменьшения длины *транс*-последовательностей в *n*-алкильной группе полимера. При нагревании выше 80°C эти изменения нарастают; одновременно происходит перераспределение интенсивности полос скелетных колебаний C–C и C–O в области 1050 cm^{-1} . Аналогичная картина наблюдается для тех же полос в спектре Пл-1. Однако в этом случае в поглощении в области 722 cm^{-1} вносят вклад как колебания гексилоксигруппы, так и колебания гексаметиленовой связки. Эти спектральные изменения носят обратимый характер и связаны с постадийным конформационным разупорядочением в боковых цепях полимера.

Таким образом, фотополимеризация синтезированных нами ЖК-акрилатов в отсутствие фотоинициатора и ингибитора термической полимеризации приводит к гомеотропно ориентированным полимерным пленкам при практически полной конверсии мономеров. Степень ориентации в пленках равна степени ориентации в исходном акрилате (М-2) либо снижена на 15% по сравнению с исходной (М-1) и остается неизменной до 60°C. При дальнейшем нагревании степень ориентации резко изменяется в определенных областях температур, причем эти изменения сопровождаются конформационным разупорядочением в боковых цепях полимеров. Представленные данные свидетельствуют о возможности получения ориентированных полимерных пленок путем фотополимеризации ЖК-акрилатов без использования добавок, ухудшающих мезоморфные характеристики мономеров. Характерно, что конверсия, близкая к 100%-ной, достигается и в случае М-2, когда фотополимеризация протекает при температуре ниже температуры стеклования образующегося полимера. Этот факт является несколько неожиданным в свете представлений о том, что уменьшение молекулярной подвижности при стекловании полимера в процессе фотополимеризации должно приводить к снижению конверсии [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Broer D.J., Mol G.N., Challa G. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 1. S. 19.
2. Broer D.J., Boven J., Mol G.N., Challa G. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 9. S. 2255.
3. Broer D.J., Hikmet R.A.M., Challa G. // Makromol. Chem. 1989. B. 1989. № 12. S. 3201.
4. Broer D.J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 261. P. 513.
5. Shannon P.J., Gibbons W.M., Sun S.T. // Nature. 1994. V. 368. № 6471. P. 532.
6. Hoyle C.E., Chawla C.P., Griffin A.C. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988. V. 157. P. 639.
7. Hikmet R.A.M. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 21. P. 5759.
8. Portugal M., Ringsdorf H., Zentel R. // Makromol. Chem. 1982. B. 180. № 10. S. 2311.
9. Konstantinov I.I., Andruzz F., Paci M., Magagnini P. // Liq. Cryst. 1991. V. 10. № 2. P. 207.
10. Ангерер Э. Техника физического эксперимента. М.: Госуд. изд-во физ.-мат. лит., 1962.
11. Konstantinov I.I., Zadorin A.N., Kuzmin N.V., Yablonsky S.V., Subachius D.B., Andruzz F., Magagnini P.L., Paci M. // Molec. Mater. 1996. V. 8. № 3. P. 271.
12. Goodby J.W., Leslie T.M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. V. 110. № 1–4. P. 175.
13. Kaito A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 269. P. 111.
14. Пейнгер П., Коулмен М., Кениг Д. Теория колебательной спектроскопии. М.: Мир, 1986.

In situ Study of Photopolymerization of Liquid-Crystalline Acrylates

V. L. Khodzhaeva*, I. I. Konstantinov*, P. L. Magagnini**, and E. L. Tassi**

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

**Dipartimento di Ingegneria Chimica, Universita di Pisa, via Diotisalvi 2, 56126 Pisa, Italy

The photopolymerization of oriented liquid-crystalline (LC) acrylates, including the S_A phase of 4-*n*-hexyloxyphenyl-4'-acryloyloxyhexyloxybenzoate (M-1) and the chiral S_I^* phase of (S)-4-(5-acryloyloxy-4-methylpentanoyloxy)-4'-*n*-octyloxybiphenyl (M-2), was studied by IR spectroscopy. In the absence of photoinitiator, the UV irradiation of the LC layers was accompanied by virtually complete conversion of monomers. The degree of orientation in polymer film on the basis of M-2 coincides with that in the initial acrylate (0.65), while in the film based on M-1, the degree of orientation is 15% lower than that in the initial monomer. The degree of orientation in polymer films remains unchanged on heating the samples to 60°C. The further heating leads to a sharp drop in the degree of orientation in the temperature intervals corresponding to conformational disordering of the side groups.