

УДК 541.64:535.5.536.7

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ¹

© 1998 г. Н. И. Бойко, В. В. Китаев, В. П. Шибаев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 12.01.98 г.
Принята в печать 13.05.98 г.

Исследовано фазовое поведение холестеринсодержащих ЖК-сополимеров различного состава, а также фазовое поведение и оптические свойства их смесей. Фазовая диаграмма смеси, составленной из двух фракций акриловых гребнеобразных холестерических сополимеров с $M < 10^4$, содержащих в своем составе холестериновые и фенилбензоатные группы в различных соотношениях, соответствует образованию твердых растворов, компоненты которых неограниченно растворимы во всей концентрационной области. В случае холестерических сополимеров с $M > 10^4$, соответствующая фазовая диаграмма имеет НКТС. Ниже этой температуры наблюдается только один пик селективного отражения света, выше НКТС – два пика, соответствующие двум индивидуальным пикам исходных сополимеров. Процесс носит обратимый характер, и, находясь выше или ниже НКТС, можно получать пленки с бимодальной или унимодальной кривой селективного отражения.

ВВЕДЕНИЕ

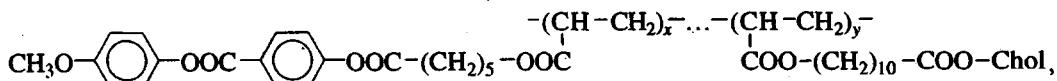
Успехи в области создания и изучения термотропных ЖК-полимеров базировались в основном на изучении однокомпонентных полимерных систем. В то же время хорошо известно, что широко используемые на практике низкомолекулярные ЖК-материалы как правило представляют собой многокомпонентные системы с тщательно подобранным составом, что обеспечивает необходимый и желаемый набор их физико-химических характеристик, определяющих конкретные области применения [1]. Однако среди гребнеобразных ЖК-полимеров двухкомпонентные и тем более многокомпонентные системы на сегодняшний день практически не исследованы.

Тем не менее достаточно впечатляющие результаты по введению малых добавок термотропных ЖК-полимеров в аморфные (не жидкокристаллические) полимеры, существенно понижающие вязкости последних, облегчающие их

переработку [2], исследования смесей ЖК-полимеров и низкомолекулярных жидкких кристаллов [3, 4], приводящие к изменению реологических, оптических и электрооптических свойств [5, 6], наглядно показывают перспективность использования двухкомпонентных, а, возможно, и многокомпонентных полимерных ЖК-систем для создания новых ЖК-материалов.

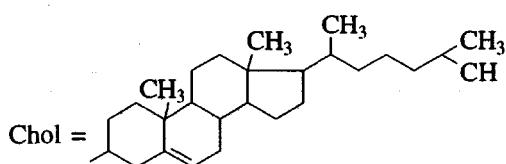
В продолжение наших исследований термотропных холестерических ЖК-полимеров [3, 4, 7–9] и их композиций с низкомолекулярными жидкими кристаллами мы сконцентрировали внимание на смесях ЖК-холестериков, предварительные сведения о которых уже были предметом докладов на конференциях [10–12].

В качестве основных объектов исследования были выбраны двухкомпонентные смеси гребнеобразных ЖК-холестериков, содержащих в своем составе холестериновые и фенилбензоатные группы в различных соотношениях



¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33820).

где $y = 23$ (сополимер А) и 38 мол. % (сополимер В),



В настоящей работе представлены результаты изучения фазового поведения и оптических свойств смесей указанных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров осуществляли по методике [13]. Полимеры получали радикальной полимеризацией в 10%-ных растворах мономеров в бензоле в присутствии 1% (в расчете на мономер) ДАК [8]. Полученные полимеры очищали от низкомолекулярных примесей переосаждением метанолом из их растворов в бензоле.

Смеси готовили растворением сополимеров в хлороформе при перемешивании. После удаления растворителя смесь перемешивали в изотропном расплаве.

Текстурные исследования выполняли с использованием поляризационного микроскопа "ЛОМО Р-112", оборудованного нагревательным столиком с микропроцессорной регулировкой скорости изменения температуры "Mettler FP-86". Скорость изменения температуры составляла 5 град/мин. Образцы готовили в виде таблеток массой 10–20 мг. Для расчета тепловых эффектов использовали микропроцессор со стандартной программой. Состав сополимеров определяли с помощью УФ-спектроскопии ("Hitachi U-3400"). ММ определяли методом ГПХ и малоуглового светорассеяния (Waters 410, дифференциальный рефрактометр КМХ-16, колонки Ultrastirogel, растворитель ТГФ).

Селективное отражение света исследовали, измеряя светопропускание на спектрофотометре "Hitachi U-3400". Для изучения температурной зависимости селективного отражения света использовали специально сконструированную кювету, совмещенную с терmostатируемой ячейкой "Mettler FP-80", позволяющей поддерживать температуру исследуемого образца с точностью до 0.1 град. Образцы полимеров готовили в виде тонких пленок между стеклами (толщина образца 20 мкм). Перед каждым измерением образец отжигали в течение 40–50 мин.

Молекулярные массы и температуры переходов холестерических сополимеров

Сополимер	Содержание хиральных звеньев, мол. %	\bar{M}_w	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{Ch-I}^*, ^\circ\text{C}$
A ₁	23	5.6×10^4	28	116
A ₂	23	4.1×10^3	25	114
B ₁	38	4.3×10^4	26	109
B ₂	38	8.5×10^3	26	108

* T_{Ch-I} – температура фазового перехода холестерик–изотропный расплав.

Фазовое состояние, температура фазовых переходов и ММ исходных сополимеров представлены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем переходить непосредственно к обсуждению результатов исследования смесей сополимеров, рассмотрим оптические свойства исходных сополимеров А и В, различающихся содержанием оптически активных звеньев.

Оптические свойства сополимеров

Все сополимеры образуют холестерическую мезофазу и легко ориентируются под действием механического сдвига, образуя планарную текстуру, селективно отражающую свет.

На рис. 1 приведены температурные зависимости селективного отражения света (λ_{max}) для каждой серии сополимеров. Сополимеры серии А являются монохромными (λ_{max} не зависит от температуры), в то время как увеличение доли хиральных звеньев в сополимерах серии В (таблица) приводит к температурной зависимости λ_{max} , что установлено появлением элементов смектического порядка при охлаждении образцов, приводящих к "раскрутке" холестерической спиралли [13]. Постоянство λ_{max} ниже 70°C для этой серии сополимеров обусловлено понижением подвижности мезогенных групп, формирующих холестерическую спираль при приближении к температуре стеклования. Следует отметить, что даже длительный отжиг образцов (15–20 ч) при 65–40°C не дал каких-либо видимых изменений в значениях λ_{max} .

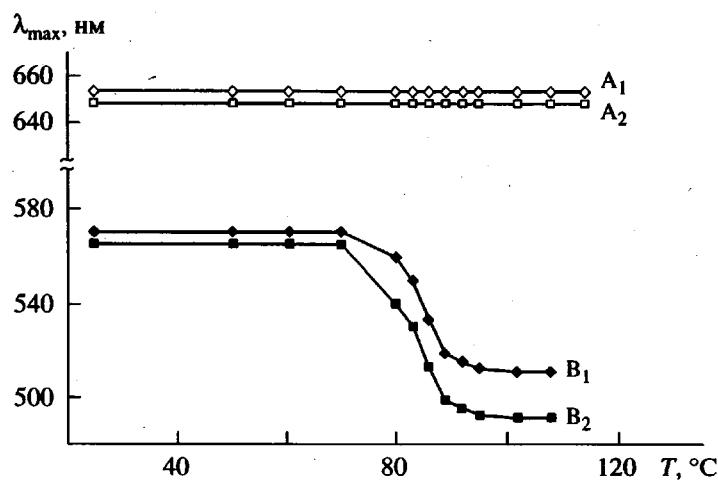


Рис. 1. Температурная зависимость максимума селективного отражения света для сополимеров А и В.

Значительно труднее понять влияние ММ на значения λ_{\max} для отдельных фракций исследованных сополимеров (рис. 1). Как видно из рис. 1, различие в значениях λ_{\max} в пределах каждой из серий А и В весьма невелико (разброс составляет 10–20 нм). При этом явно прослеживается тенденция к смещению λ_{\max} в область более коротких длин волн с уменьшением ММ. По нашему мнению, такой эффект можно объяснить большим различием композиционной неоднородности фракций; это связано с тем, что фракционирование сополимеров, полученных радикальной сополимеризацией, идет не только по ММ, но и по составу. Однако следует отметить, что состав сополимеров в пределах каждой серии, определенный методом УФ-спектроскопии, не менялся (точность измерения ± 3 мол. %).

Фазовое поведение и оптические свойства смесей сополимеров

Ключевым вопросом при изучении смесей полимеров является проблема совместимости. По термодинамическим причинам большинство полимерных пар несовместимо [14].

В этой связи было интересно исследовать, будет ли проявляться фазовое расслоение для смесей холестерических ЖК-сополимеров разной ММ с различным соотношением мезогенных групп. Наиболее полную информацию по оценке совместимости полимеров можно получить из анализа фазовых диаграмм.

Рассмотрение фазовых диаграмм целесообразно начать с изучения смесей наиболее низкомолекулярных фракций сополимеров A_2 и B_2 (таблица).

Как видно из рис. 2, вид фазовой диаграммы для этой пары сополимеров соответствует образованию твердых растворов, компоненты которых неограниченно растворимы. Подобное поведение полимерных смесей было обнаружено в работе [15] для двух хиральных изомеров гребнеобразных полимеров и в работе [16] для холестерических линейных полимеров с ММ, не превышающей 2.0×10^4 .

Свидетельством формирования "ЖК-раствора" фракций сополимеров A_2 и B_2 являются данные оптических исследований. Спектры пропускания таких смесевых композиций характеризуются наличием лишь одного пика селективного отражения, как это видно из рис. 3, где представлены спектры исходных компонентов – фракций A_2 и B_2 и их

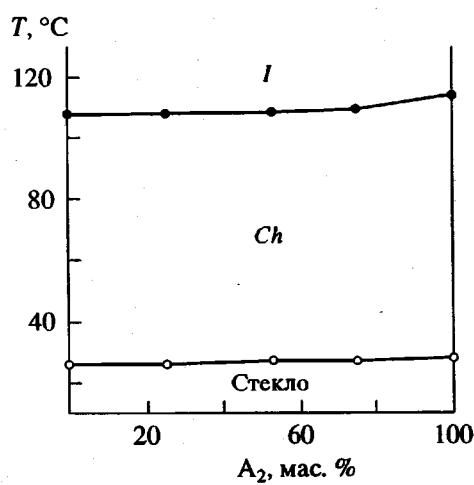


Рис. 2. Фазовая диаграмма для смеси сополимеров A_2 и B_2 .

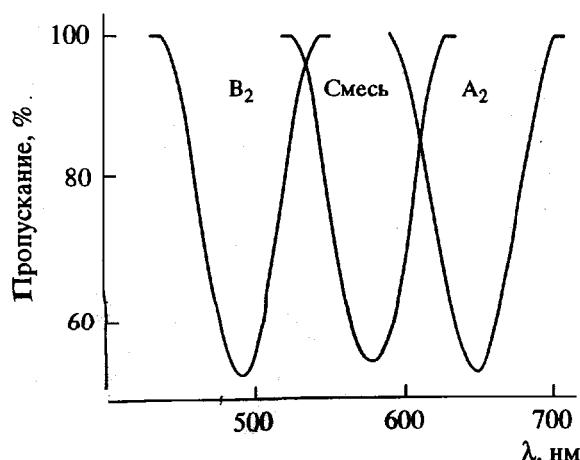


Рис. 3. Спектры пропускания сополимеров A_2 и B_2 и их равновесовой смеси при температуре $T = 0.9T_{\text{пр}}$ (минимум пропускания соответствует максимуму селективного отражения света).

смеси ($A_2 : B_2 = 1 : 1$). Видно, что спектр пропускания смеси располагается между спектрами исходных сополимеров.

При этом интересно отметить, что для смесевых композиций A_2 и B_2 значение λ_{max} смеси практически не зависит от температуры (за исключением смесевых композиций, содержащих 80 и более мас. % компонента B_2). Рисунок 4 демонстрирует температурную зависимость для равновесовой смеси фракций A_2 и B_2 . Из рисунка следует, что во всем интервале существования мезофазы практически сохраняется стабильная "монохромность" системы, несмотря на то, что для одной из составляю-

щих (B_2) характерна температурная зависимость λ_{max} . Логично предположить, что подобная закономерность связана понижением средней концентрации холестериновых звеньев в смеси до 29 мол. % за счет "разбавления" сополимеров серии B сополимерами серии A , в итоге доля холестериновых звеньев в ЖК-растворе понижается.

Эти данные находятся в согласии с результатами ранее выполненных работ [8], в которых показано, что температурная зависимость максимума селективного отражения света реализуется в исследуемых сополимерах только при содержании холестериновых звеньев более 30 мол. %.

Следует заметить, что подобный вид фазовой диаграммы (полная совместимость) двухкомпонентной смеси сополимеров наблюдается, если хотя бы один из сополимеров имеет $M < 10^4$ (смеси $A_1 + B_2$ и $A_2 + B_1$).

Совершенно иная ситуация характерна для смесей сополимеров A_1 и B_1 , в которой каждый из компонентов обладает достаточно большой ММ (таблица). В этом случае фазовая диаграмма (рис. 5) напоминает фазовую диаграмму для систем с НКTC, лежащей в области 65°C. Ниже этой температуры реализуется единая холестерическая мезофаза смеси сополимеров (обозначенная как C_h), которая при достижении температурной области, превышающей 65°C, расслаивается на две холестерические мезофазы, характеризующиеся собственным значением шага спирали.

Как видно из рис. 5, при малом содержании каждого из компонентов смеси (порядка 15–20 мас. %) наблюдается лишь одна температура перехода,

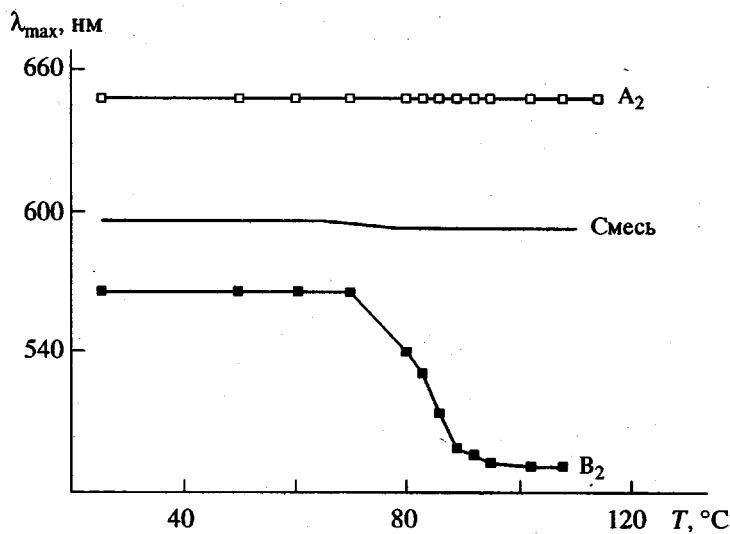


Рис. 4. Температурная зависимость максимума селективного отражения света для сополимеров и их равновесовой смеси.

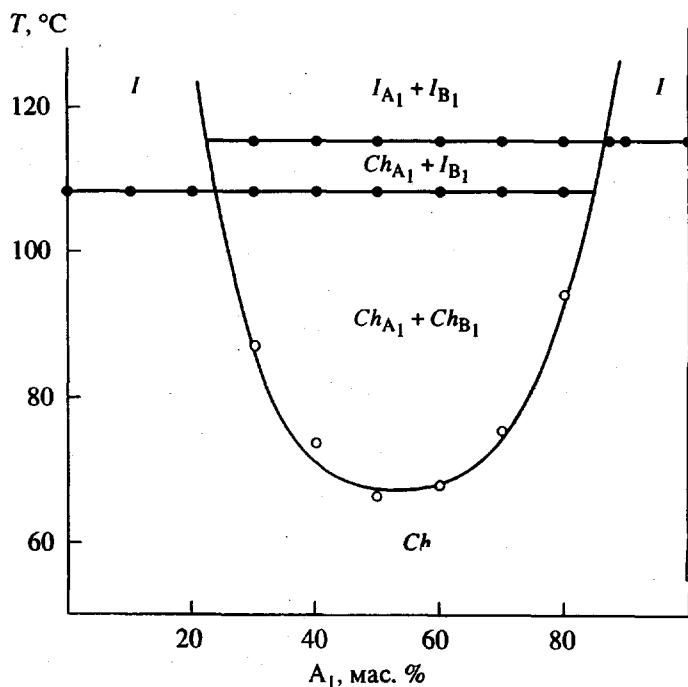


Рис. 5. Фазовая диаграмма равновесовой смеси сополимеров A_1 и B_1 .

практически соответствующая плавлению холестерической мезофазы исходных сополимеров A_1 и B_1 . В то же время для смесевой композиции в интервале концентраций компонента B_1 20–80 мас. % отчетливо выражена двухфазная область, образующаяся при температурах выше НКТС.

На рис. 6 приведена зависимость светопропускания от длины волны для смеси сополимеров A_1 и B_1 при температурах выше (штриховая и штрихпунктирная линии) и ниже (сплошная линия)

НКТС. Как видно, ниже критической температуры смешения наблюдается один пик селективного отражения света, соответствующий образованию единой холестерической спирали смеси, образуемой в результате смешения компонентов. При температурах выше НКТС смесь характеризуется двумя пиками селективного отражения, указывающими на образование двух различных надмолекулярных спиралей.

Дальнейшее нагревание смеси сопровождается образованием двухфазных областей $Ch + I$, что подтверждается данными ДСК (рис. 7) поляризационной микроскопией и спектрофотометрией. Следует отметить, что даже образующийся изотропный расплав не является гомогенным (область существования двух изотропных расплавов на фазовой диаграмме рис. 5), что подтверждается данными поляризационной микроскопии.

В контексте обсуждаемой фазовой диаграммы (рис. 5) возникает вопрос: действительно ли единственность пика селективного отражения света ниже критической температуры смешения связана со существованием единой холестерической спирали в смеси и свидетельствует о полной смешиваемости компонентов при этих температурах, а не обусловлена перекрыванием пиков исходных компонентов вследствие их сближения из-за температурной зависимости λ_{max} сополимера B_1 ?

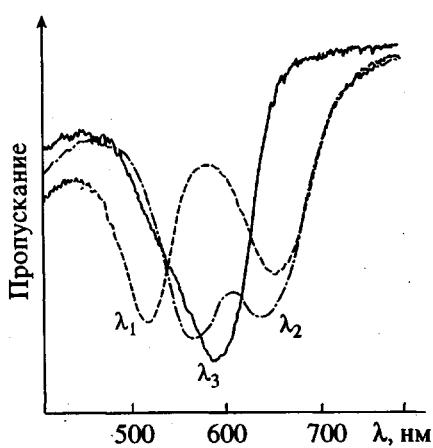


Рис. 6. Спектры пропускания равновесовой смеси сополимеров A_1 и B_1 при 100 (штриховая линия), 76 (штрихпунктирная) и 55°C (сплошная).

Известно, что одним из тестов на взаимную растворимость двух компонентов друг в друге является определение температуры стеклования смеси – если смесь обладает двумя температурами стеклования, то это указывает на отсутствие растворимости компонентов [17]. Как видно из рис. 7, для обсуждаемых смесей характерна одна температура стеклования T_c , однако, если учесть, что T_c исходных сополимеров отличается всего лишь на 2°C, то использовать этот тест не представляется возможным.

Для выяснения вопроса о полной смешиваемости компонентов A_1 и B_1 ниже НКТС был выполнен следующий эксперимент. При температурах ниже критической были сравнены спектры пропускания образца смеси сополимеров A_1 и B_1 , взятых в равновесовом соотношении, и “сандвичевого” образца, состоящего из двух пленок исходных сополимеров, помещенных последовательно на пути оптического луча спектрофотометра. Как видно из рис. 8, если для смеси полимеров характерен один пик селективного отражения света, аналогичный приведенному на рис. 6, то “сандвичевый” образец сополимеров характеризуется двумя различными максимумами селективного отражения. Данное поведение однозначно свидетельствует о взаимной растворимости исходных сополимеров, взятых в виде смеси.

Необходимо особо подчеркнуть факт реверсивного микрофазового расслоения, вследствие чего можно получать унимодальную или бимодальную кривые селективного отражения света, проводя измерения ниже или выше НКТС. Подобный эффект для смесей холестерических сополимеров обнаружен в данной работе впервые.

Второй вопрос, возникающий при изучении фазовой диаграммы: происходит ли полное фазовое расслоение системы выше НКТС на два исходных индивидуальных компонента (в данном случае на два исходных сополимера)? На рис. 9 представлены спектры пропускания “сандвичевой” ячейки, состоящей из пленок исходных сополимеров и их смесевой композиции при 100°C. Как видно, значения λ_{\max} (кривая 1), соответствующие двум пикам исходных индивидуальных сополимеров, совпадают со значениями λ_{\max} кривой 2, отвечающие двум пикам различных геликоидальных структур, образующихся в смеси после полного фазового расслоения. Полученные данные свидетельствуют о полном фазовом расслоении, происходящем в системе выше НКТС.

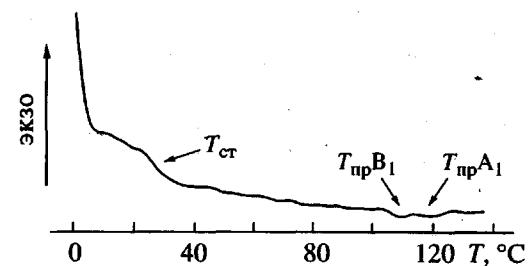


Рис. 7. Кривая ДСК равновесовой смеси сополимеров A_1 и B_1 . $T_{\text{пр}}B_1$ и $T_{\text{пр}}A_1$ – температуры переходов из холестерической мезофазы в изотропный расплав для сополимеров B_1 и A_1 соответственно.

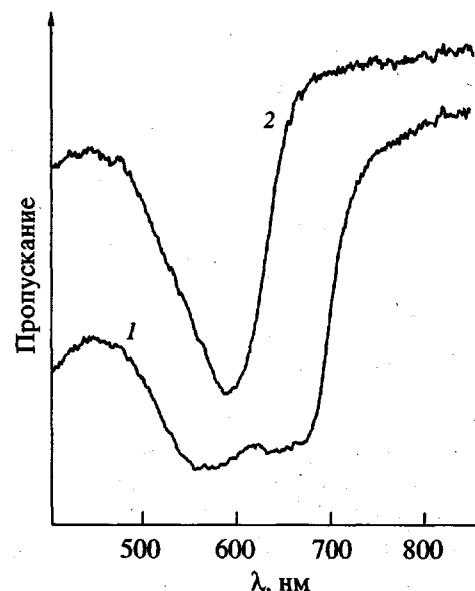


Рис. 8. Спектры пропускания “сандвичевой” ячейки двух пленок сополимеров A_1 и B_1 (1) и их равновесовой смеси (2) при $T < 60^\circ\text{C}$.

Таким образом, на основании полученных в настоящей работе экспериментальных данных можно сделать следующие заключения.

1. Изучение фазового состояния и оптических свойств гребнеобразных холестерических сополимеров показало, что полимеры с ММ, не превышающей 10^4 , характеризуются полной совместностью во всем температурно-концентрационном интервале.

2. Установлено, что фазовая диаграмма смесевых композиций холестерических сополимеров с $M > 10^4$ обладает нижней критической температурой смешения, выше которой в системе наблюдается фазовое расслоение.

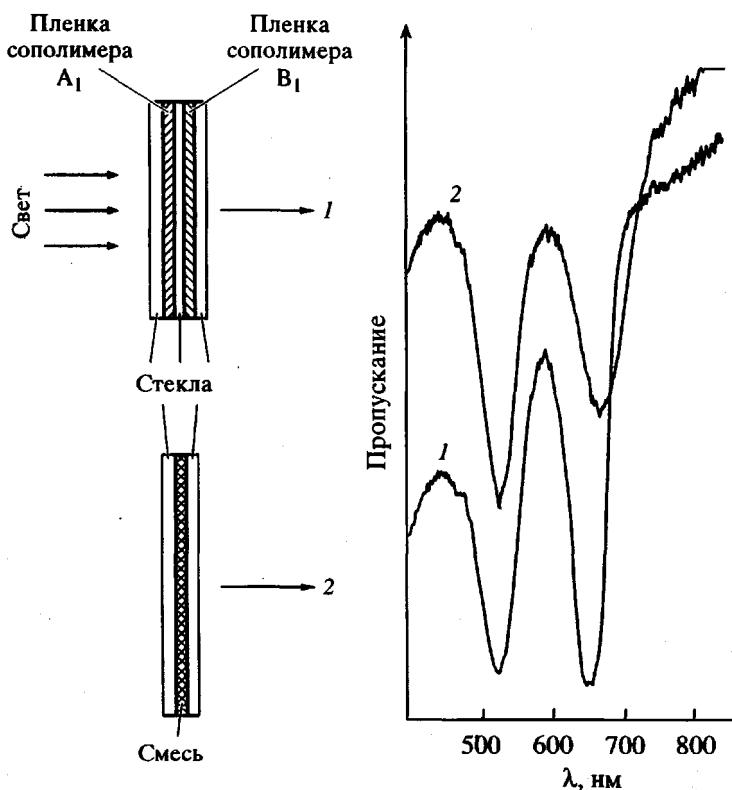


Рис. 9. Схематическое представление оптического эксперимента и спектров пропускания “сандвичевой” ячейки двух пленок сополимеров A_1 и B_1 (1) и равновесовой смеси сополимеров A_1 и B_1 при 100°C (2).

3. Впервые показана возможность реализации в полимерных холестерических жидкокристаллических обратимого фазового расслоения на макромолекулярном уровне, позволяющего получать унимодальные или бимодальные кривые селективного отражения света.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. // Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989.
- Rheology and Processing of Liquid Crystal Polymers / Ed. by Acimo D., Collyer A. London: Chapman and Hall. 1996. Ser. 2.
- Shibaev V.P., Freidzon Ya.S. // Side Chain Liquid Crystal Polymers / Ed. by McArdle B. Glasgow: Blackie, 1989. P. 340.
- Фрейдзон Я.С., Тропшина Е.Г., Шибаев В.П. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1991. Т. 32. С. 82.
- Coles H., Bankcraft N. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 237. P. 97.
- Pashkovsky E., Litvina T., Kostromin S., Shibaev V. // J. Phys. II France. 1992. V. 2. P. 1577.
- Freidzon Ya.S., Shibaev V.P. // Liquid-Crystal Polymers / Ed. by N.A. Plate. New York: Plenum Press, 1993. P. 251.
- Freidzon Ya.S., Boiko N.I., Shibaev V.P., Plate N.A. // Eur. Polym. J. 1986. V. 22. P. 13.
- Freidzon Ya.S., Kostromin S.G., Boiko N.I., Shibaev V.P., Plate N.A. // Polym. Prepr. 1983. V. 24. P. 279.
- Boiko N.I., Kitaev V.V., Shibaev V.P. // Proc. of 15th Int. Liquid Crystal Conf. Budapest, Hungary, 1994. V. 1. P. 511.
- Бойко Н.И., Китаев В.В., Шибаев В.П. // Тез. докл. III Всерос. симпоз. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка, 1995, С. 39.
- Shibaev V.P., Boiko N.I., Kitaev V.V. // Abstrs Symp. Spring Meeting on Liquid Crystals for Advanced Technologies. San Francisco, 1996. P. 158.
- Mousa A.M., Freidzon Ya.S., Shibaev V.P., Plate N.A. // Polym. Bull. 1982. V. 6. № 2. P. 485.
- Paul D.R. // Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Newman S. New York: Acad. Press. 1978. V. 1. Ch. 1.
- Percec V., Oda H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 16. P. 5821.

16. Billard J., Blumstein A., Vilasagar S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1982. V. 72. P. 163.
17. Smith G.W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 239. P. 63.

Phase State and Optical Properties of the Blends of Cholesteric Comb-Shaped Copolymers

N. I. Boiko, V. V. Kitaev, and V. P. Shibaev

Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The phase behavior of cholesterol-containing liquid-crystalline (LC) copolymers of varying compositions, as well as the phase behavior and optical properties of their blends, was studied. The phase diagram of a blend composed of two fractions of acrylic comb-shaped cholesteric copolymers with $M < 10^4$ bearing cholesteric and phenylbenzoate groups at various ratios corresponds to the formation of solid solutions, whose components show unlimited solubility over the entire concentration range. In the case of cholesteric copolymers with $M > 10^4$, the corresponding phase diagram shows an LCST. Below this temperature, only a single peak of selective light reflection is observed, while above the LCST, two peaks corresponding to two individual peaks of the starting copolymers appear. The appearance of one or two bands exhibits a reversible character. This allows the films with a bimodal or unimodal selective light reflection profile to be prepared at temperatures above or below LCST.