

УДК 541.64:539.2:535.5

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОДОРОДНО СВЯЗАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ, ОРИЕНТАЦИОННЫЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА¹

© 2001 г. А. П. Филиппов*, В. В. Андропов*, Е. Б. Барматов**, В. П. Шибаев**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

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

Поступила в редакцию 10.07.2000 г.
Принята в печать 07.09.2000 г.

Методами ИК-спектроскопии и пороговых переходов Фредерикса исследованы водородное связывание, магнитооптические и ориентационно-упругие свойства ЖК-смесей функционализованных гребнеобразных сополимеров с немезогенными низкомолекулярными пиридинсодержащими добавками. Определены температурные зависимости двойного лучепреломления и констант ориентационной упругости. Показано, что параметр порядка S водородно связанных полимерных ЖК-смесей зависит от концентрации добавки, уменьшаясь при ее повышении. Увеличение с ростом концентрации донанта доли сильно анизометричных мезогенных групп, формирующихся за счет водородных связей между кислотной группой сополимеров и пиридиновым циклом добавки, вызывает возрастание отношения констант упругости продольного и поперечного изгибов K_3/K_1 .

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в области создания полимерных ЖК-материалов большое внимание привлекают к себе системы, построенные за счет водородных связей между функциональными группами полимера и молекулами низкомолекулярного часто немезогенного вещества [1–3]. При этом физические и эксплуатационные свойства таких ЖК-смесей выгодно сочетают характеристики обоих смешиваемых соединений – полимера и добавки. Например, введение функционализованных (фотохромных, хиральных, “нелинейно-оптических”) молекул низкомолекулярных веществ в различные участки макромолекулы ЖК-полимеров за счет водородного связывания позволяет получать хорошо ориентированные высоко анизотропные пленки, которые могут служить основой рабочего элемента в оптике, оптоэлектронике,

голографии, а также в системах записи и отображения оптической информации.

Важными причинами широкого изучения и применения в области ЖК-полимеров именно водородных связей служат их достаточно высокая стабильность и направленность. Кроме того, очевидным преимуществом водородно связанных смесей является удобство приготовления и отсутствие микрофазового расслоения.

В недавно опубликованных работах [4–8] нами представлены результаты исследований оптических, ориентационных и упругих свойств водородно связанных ЖК-смесей полимеров с низкомолекулярными пиридинсодержащими добавками. В качестве полимерной матрицы были выбраны так называемые функционализованные гребнеобразные сополимеры акрилового ряда с мезогенными (фенилбензоатные или цианбифенильные) и функциональными (производные алкилоксибензойной кислоты) боковыми группами [4, 5]. Наличие кислотных групп приводит к способности полимеров образовывать водородные связи, характер которых зависит от длины гибкого метиленового фрагмента, разделяющего кислот-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33390) и Научной программы СПбНЦ РАН (инициативный проект № 20).

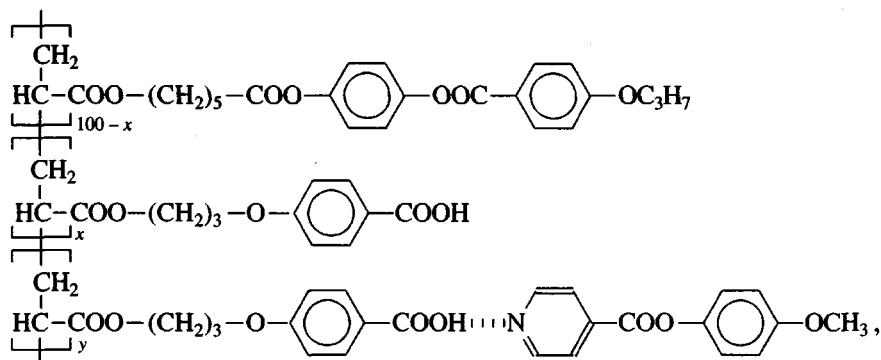
E-mail: afil@mail.macro.ru (Филиппов Александр Павлович).

ную группу и основную цепь [5]. В сополимерах с коротким спейсером осуществляются главным образом внутримолекулярные водородные связи между кислотной группой функционализированного мономера и сложноэфирным фрагментом мезогенной группы. В то же время в ЖК-сополимерах с более длинным гибким фрагментом (число метиленовых групп в спейсере – шесть и больше) образуются межмолекулярные водородные связи между кислотными группами различных макромолекул. Характер водородных связей влияет на величину межмолекулярного ориентационного порядка, значения двойного лучепреломления и констант ориентационной упругости [5].

При переходе от сополимеров к смесям происходит образование новых мезогенных групп за счет водородных связей между молекулами допанта и кислотными группами функционального компонента сополимеров. Однако в смесях сохраняется значительное число водородных связей,

существовавших в полимерной матрице [7, 8]. Оказалось, что средний параметр порядка S водородно связанных смесей несколько ниже соответствующей величины для исходных полимеров. Обнаруженное для ЖК-смесей увеличение отношения констант упругости продольного и поперечного изгибов K_3/K_1 , объяснено образованием новых длинных водородно связанных мезогенных групп [7].

Цель настоящей работы – проследить влияние состава водородно связанных ЖК-смесей полимеров с низкомолекулярными добавками на магнитооптические и ориентационно-упругие свойства их мезофаз. Для этого методами ИК-спектроскопии и пороговых переходов Фредерикса в магнитном поле исследованы смеси гребнеобразного сополимера (**П-1**) с низкомолекулярной пиридинсодержащей добавкой (**П-OCH₃**):



где $x + y = 30$ мол. %. Концентрацию добавки уварировали от 0 до 23 мол. %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез функционализированного ЖК-сополимера **П-1** описан в работе [5]. Сополимер характеризуется невысоким значением $M_w = 5.8 \times 10^3$ и достаточно низкой полидисперсностью $M_w/M_n = 1.35$. Молекулярно-массовые характеристики полимера определяли методом ГПХ (“Кнауэр”) с использованием ПС-стандарта.

Температуры плавления $T_{\text{пп}}$, стеклования T_c и фазового перехода изотропный расплав–нематик T_{I-N} для изучавшихся ЖК-смесей и их компонентов находили методами ДСК и поляризационной микроскопии. Микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы “Mettler” (ско-

рость нагревания 10 град/мин). Значения $T_{\text{пп}}$, T_c и T_{I-N} приведены в таблице. Хорошо видно, что введение в полимерную матрицу немезогенной добавки практически не сказывается на значениях T_{I-N} и T_c . При этом поляризационно-микроскопические наблюдения и исследования методом ДСК позволяют заключить, что образующиеся водородно связанные смеси представляют собой гомогенные ЖК-системы.

Формирование в смесях водородных связей исследовали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры записывали на спектрофотометре “Biorad”, снабженном температурной ячейкой, позволяющей регулировать температуру с точностью 0.2 К. Образцы для проведения измерений готовили в виде пленки, находящейся между двумя пластинками КВр.

Для изучения ориентационных упругих деформаций использовали классический метод порого-

вых переходов Фредерикса в магнитном поле [9], особенности применения которого к ЖК-полимерам описаны в работах [10, 11]. В этом методе исследуют плосковогнутые слои нематика – вещества помещают в зазор между плоской и сферической поверхностью кварцевых стекол. Однородно ориентированные гомеотропные слои жидкого кристалла получали, обрабатывая поверхности стекол концентрированной серной кислотой. Использовали магнитные поля напряженностью H до 25000 Э. Деформации фиксировали оптическим методом: образец наблюдался в параллельном пучке поляризованного света (длина волны $\lambda = 546$ нм). Температуру препарата определяли термопарой с точностью 0.5 К.

Использование метода пороговых переходов Фредерикса в данной геометрии позволило нам определить для исследованных полимеров значения и температурные зависимости двойного лучепреломления Δn , отношения константы упругости продольного изгиба к удельной диамагнитной анизотропии $K_3/\Delta\chi$ и отношения K_3/K_1 (K_1 – константа упругости поперечного изгиба).

Температура фазовых переходов полимерных водородно связанных ЖК-смесей и их компонентов

Добавка, мол. %	$T_{\text{пл}}$, К	T_c , К	T_{I-N} , К
0*	–	314	370
4.7	–	315	371.5
10.1	–	319	369
14.9	–	312	371
23.3	–	318	368
100**	362	–	–

* Исходный сopolимер П-1.

** Чистый П-ОСН₃.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование водородного связывания методом ИК-спектроскопии

На рис. 1 приведены фрагменты ИК-спектров сopolимера П-1, допанта и смесей в области 1550–1800 см⁻¹. Хорошо видно, что кислотный

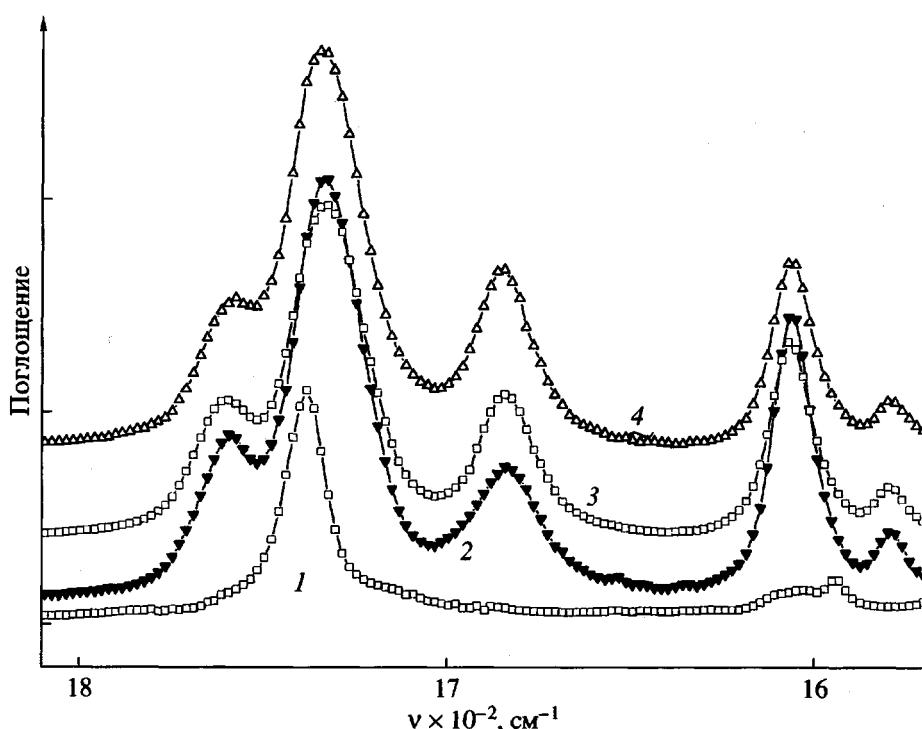


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров добавки П-ОСН₃ (1), функционализированного ЖК-сополимера П-1 (2) и смесей П-1 + П-ОСН₃ с содержанием добавки 10.1% (3), 23.3% (4). Спектры записаны при комнатной температуре после предварительного прогревания образцов при 405 К (1 ч) и затем медленного охлаждения до температуры съемки со скоростью 2 град/мин.

фрагмент сополимера П-1 имеет полосы 1682 и 1758 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям карбонила [ν_{C=O}] в карбоксильной группе (кривая 2). Согласно работе [12], частота 1758 см⁻¹ соответствует свободной ("мономерной") форме, а 1682 см⁻¹ – димерной форме кислоты (циклический димер). Полосу валентных колебаний карбонильной группы "открытого" димера (1710 см⁻¹) выделить не представляется возможным из-за перекрывания с широкой полосой [ν_{C=O}] сложноэфирной группы функционализированного ЖК-сополимера П-1 (1733 см⁻¹) и допанта П-ОСН₃ (1738 см⁻¹). Таким образом, ИК-спектроскопические исследования образования водородных связей в матрице показывают, что в исходном ЖК-сополимере П-1 имеется достаточно большая доля несвязанных кислотных групп. Введение молекул допанта в ЖК-сополимер сопровождается образованием водородных связей между кислотной группой (донор протонов) и 4-(4-пиридилоил)метоксибензоатом П-ОСН₃ (акцептор протонов), что однозначно следует из анализа соотношения интенсивностей полос 1682 и 1758 см⁻¹. Увеличение концентрации допанта П-ОСН₃ приводит к соответствующему росту интенсивности полосы связанной кислотной группы и уменьшению оптической плотности полосы "мономерной" формы (рис. 2, кривые 3 и 4).

Таким образом, спектроскопические исследования позволяют заключить, что в исследуемых водородно связанных ЖК-смесях возможно существование нескольких типов структур мезогенных ядер. Ряд из них присутствует в самой полимерной матрице [5] и сохраняется при переходе к смесям. Это: 1) собственно мезогенные группы сополимеров (рис. 2а); 2) мезогенные группы, формирующиеся в полимерной матрице в результате межмолекулярных водородных связей между кислотными группами функциональных компонентов сополимеров (рис. 2б); образование таких связей на уровне одной макромолекулы затруднено из-за относительно небольшой длины алифатического спейсера функционального мономера; 3) мезогенные группы, образующиеся за счет внутримолекулярных водородных связей между кислотной группой и карбонилом сложноэфирной группы, соединяющей спейсер и ароматическое кольцо (рис. 2в); 4) в смесях также происходит образование новых мезогенных групп, формирующихся за счет водородных связей между кислотной группой функционального компонента сополимера и молекулой добавки (рис. 2г). Ясно, что количественное соотношение между этими типами структурных единиц зависит от концентрации добавки и от температуры. С другой стороны, формирова-

ние новых водородно связанных мезогенных групп будет влиять на свойства жидкого кристалла, например, на его оптическую анизотропию, на параметр ориентационного порядка, на значения констант упругости.

Оптическая анизотропия и ориентационная упорядоченность водородно связанных полимерных ЖК-смесей

Одной из важнейших характеристик жидкого кристалла является его оптическая анизотропия или разность $\Delta n = n_e - n_o$ двух главных показателей преломления. Температурная зависимость двойного лучепреломления Δn отражает изменение с температурой степени межмолекулярного ориентационного порядка S , поскольку Δn является однозначной функцией S , и в первом приближении $\Delta n \sim S$. Абсолютное же значение оптической анизотропии ЖК вещества в значительной степени связано со структурой его молекул, так как определяется величиной их анизотропии поляризуемости $\Delta\alpha$. При этом, анализируя данные по двойному лучепреломлению полимерных жидких кристаллов, можно оперировать величиной анизотропии поляризуемости $\Delta\alpha_0$ мономерного звена, потому что последнее является основной структурной единицей, ответственной за их ориентационные и оптические свойства [13–15]. Впренебрежении слабым изменением с температурой плотности ρ и среднего показателя преломления n_{av} для высокомолекулярных нематиков справедливо приближенное соотношение

$$\Delta n \sim (\Delta\alpha_0/M_0)S, \quad (1)$$

где M_0 – ММ мономерного звена.

Исследованные смеси представляют собой достаточно сложные системы, для которых, как показано выше, характерно существование нескольких типов мезогенных групп и мономерных звеньев. Поэтому в качестве $\Delta\alpha_0/M_0$ следует использовать средние величины $\langle\Delta\alpha_0/M_0\rangle$, учитывающие вклад в молекулярные параметры всех структурных элементов.

Для рассматриваемых полимерных ЖК-смесей величина $\langle\Delta\alpha_0\rangle$ определяется главным образом анизотропией поляризуемостей фениленовых и пиридиновых циклов. Вклад в $\langle\Delta\alpha_0\rangle$ анизотропий поляризуемостей других частей макромолекул (основной цепи, спейсеров и концевых групп) невелик и не превышает нескольких процентов [16]. Таким образом, полученные для смесей значения Δn характеризуют ориентационную упорядоченность прежде всего мезогенных групп, поскольку для них основной структурной единицей являются оп-

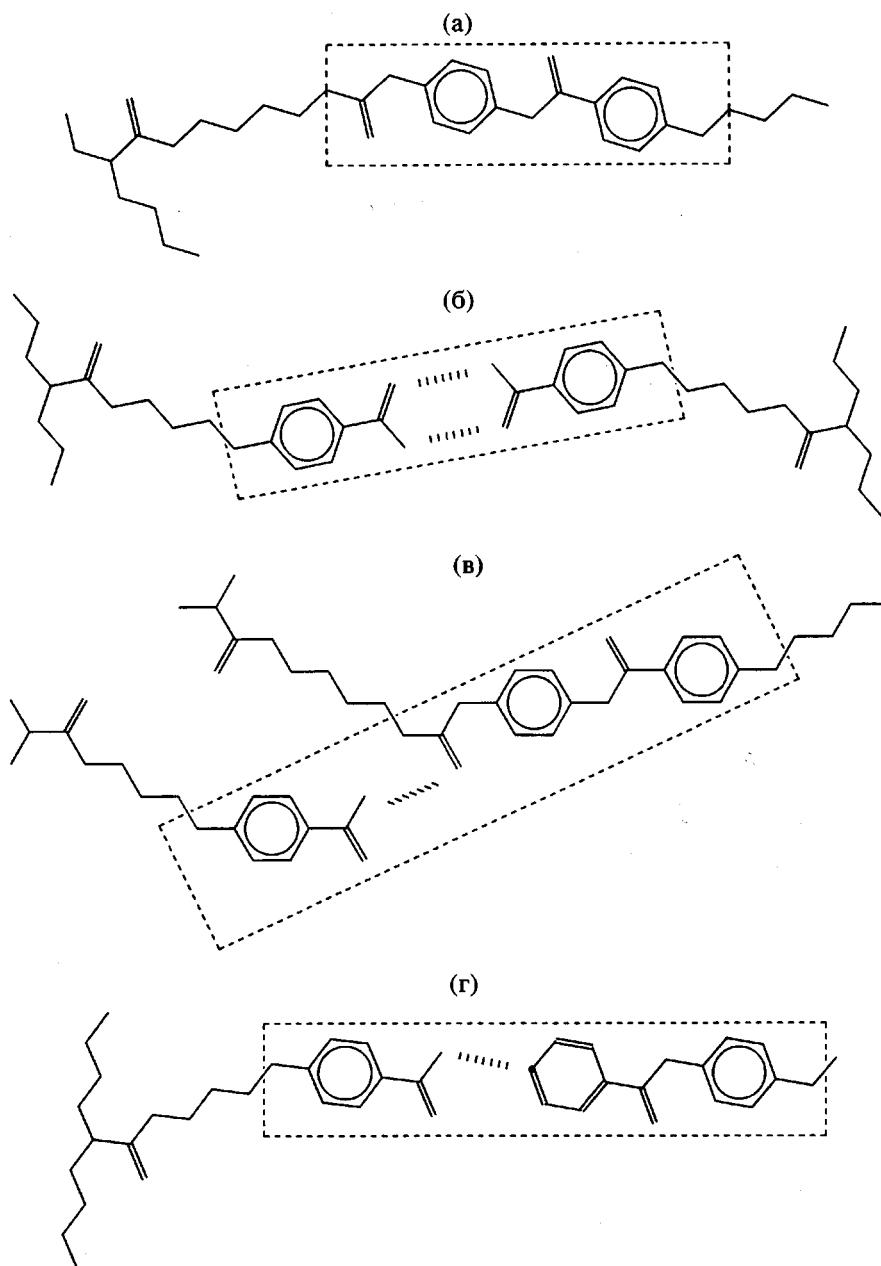


Рис. 2. Мезогенные группы, существующие в исследованных полимерных ЖК-смесях. Пояснения в тексте.

тически анизотропные фениленовые и пиридиновые циклы.

На рис. За значения Δn для исследованных жидкокристаллов приведены в зависимости от относительной температуры $\tau = T/T_{I-N}$. Экспериментальные точки, соответствующие смесям различного состава, группируются около одной кривой температурной зависимости. Иными словами, двойное лучепреломление Δn не зависит от содержания низкомолекулярной добавки.

На первый взгляд такое поведение кажется неожиданным. Действительно, при добавлении к сополимеру молекул Pi-OCH_3 , содержащих сильно оптически анизотропные пиридиновые и фениленовые циклы, следует ожидать значительно-го увеличения средней анизотропии поляризуемости $\langle \Delta\alpha_0 \rangle$ мономерных звеньев. Величина $\langle M_0 \rangle$ изменяется не столь значительно, и соответственно отношение $\langle \Delta\alpha_0/M_0 \rangle$ будет увеличиваться при повышении количества добавки, что согласно соотношению (1), может привести к возрастанию

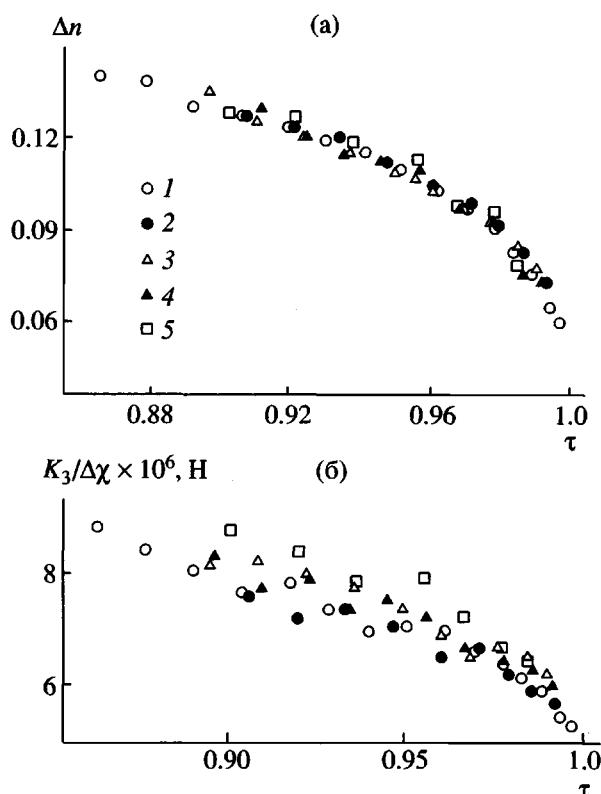


Рис. 3. Температурные зависимости двойного лучепреломления Δn (а) и отношения $K_3/\Delta\chi$ (б) для водородно связанных ЖК-смесей при концентрациях допанта 0 (1), 4.7 (2), 10.1 (3), 14.9 (4) и 23.3 мол. % (5).

оптической анизотропии Δn жидкого кристалла. Однако экспериментально этого не наблюдается.

Следовательно, можно заключить, что при переходе от сополимера к смеси и увеличении концентрации допанта происходит уменьшение среднего параметра порядка S . Подобное поведение параметра S ранее нами было обнаружено для водородно связанной ЖК-смеси на основе гребнеобразного функционализированного сополимера, который отличается от П-1 длиной гибкого концевого фрагмента в мезогенном компоненте [8]. Как показано в работе [8], уменьшение среднего значения S связано с тем, что ориентационная упорядоченность молекул добавки и соответственно новых водородно связанных мезогенных групп, заметно меньше, чем упорядоченность мезогенных групп полимерной матрицы. При этом параметр порядка S мезогенных групп сополимера при переходе к смесям изменяется весьма незначительно: его уменьшение практически полностью укладывается в пределы экспериментальной погрешности [8].

Аналогичным образом, вероятно, ведут себя и исследованные в настоящей работе смеси. Добавление к сополимеру уже небольшого количества П-ОСН₃ приводит к уменьшению параметра порядка S жидкого кристалла. Увеличение концентрации допанта в смеси сопровождается монотонным изменением S , что и обеспечивает отсутствие концентрационной зависимости двойного лучепреломления Δn . Отметим, что в низкомолекулярных ЖК-смесях, в которых образование водородных связей отсутствует и новые мезогенные группы не формируются, обычно наблюдается более сложная концентрационная зависимость оптической анизотропии [17].

Константы ориентационной упругости ЖК-смесей

Так же, как двойное лучепреломление, отношение $K_3/\Delta\chi$ для водородно связанных ЖК-смесей практически не зависит от их состава (рис. 3б). Однако из этого не следует, что константа упругости продольного изгиба K_3 также не зависит от содержания добавки. Чтобы выяснить зависимость K_3 от ее количества, необходимо знать для каждого состава смеси величину удельной диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$. Экспериментальное измерение $\Delta\chi$ остается трудной задачей даже для низкомолекулярных нематиков. Для полимеров она еще более усложняется. Во-первых, длительность переориентационных процессов в полимерах возрастает на несколько порядков, что часто делает технически невозможным проведение экспериментов или по крайней мере сильно увеличивает погрешность при определении диамагнитной анизотропии. Кроме того, для надежного измерения $\Delta\chi$ практически во всех экспериментальных методах для проведения одного опыта требуется относительно большое количество вещества (сотни миллиграммов – граммы).

Величину диамагнитной анизотропии можно достаточно надежно оценить по методу Цветкова [18], показавшему, что мольная диамагнитная анизотропия $\Delta\chi_\mu$ нематика определяется вкладом только анизотропных групп, например фениленовых циклов (диамагнитная анизотропия других связей и групп оказывается на один–два порядка ниже [19]). Однако для изучавшихся нами жидкокристаллов этот метод использовать не удается из-за отсутствия в литературе информации о величине мольной диамагнитной анизотропии $\Delta\chi_\mu$ пиридина.

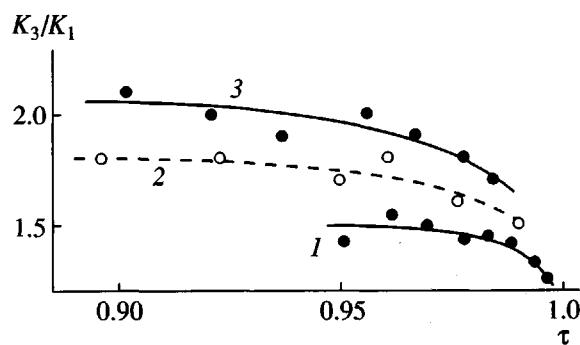


Рис. 4. Температурные зависимости отношения K_3/K_1 для функционализированного ЖК-сополимера П-1 (1) и водородно связанных ЖК-смесей П-1 + П-ОСН₃ при содержании добавки 10.1 (2) и 23.3 мол. % (3).

Мы можем только предположить, что при повышении содержания допанта удельная диамагнитная анизотропия $\Delta\chi$ смесей также будет увеличиваться, т.е., учитывая отсутствие зависимости $K_3/\Delta\chi$ от количества добавки (рис. 3б), можно ожидать некоторого роста константы упругости продольного изгиба K_3 при увеличении концентрации П-ОСН₃ в смеси.

Более наглядно концентрационная зависимость проявляется для отношения констант упругости K_3/K_1 . На рис. 4 для некоторых смесей значения K_3/K_1 приведены в зависимости от относительной температуры. Величина отношения констант упругости продольного и поперечного изгибов K_3/K_1 водородно связанных полимерных смесей сильно зависит от их состава: K_3/K_1 быстро увеличивается при возрастании содержания низкомолекулярной добавки.

Такое поведение становится понятным, если учесть, что отношение K_3/K_1 очень чувствительно к размерам и форме мезогенных групп полимерного жидкого кристалла [5, 15]. В частности, при удлинении жестких мезогенных групп обычно наблюдается возрастание K_3/K_1 [15].

Как показано выше, при повышении количества допанта в исследованных смесях увеличивается доля новых мезогенных групп, формирующихся в результате водородного связывания молекул добавки и функциональных групп сополимера. Анизотропия формы этих мезогенных ядер достаточно велика. Их длина заметно (на треть) превосходит длину собственно мезогенных групп полимеров и мезогенных групп, образующихся за счет межмолекулярных водородных связей между функциональными компонентами сополимеров, и близка к длине мезогенных групп, формирующихся за

счет внутримолекулярных водородных связей (рис. 2). Следовательно, средняя, "эффективная", длина мезогенных групп смеси увеличивается при возрастании концентрации добавки в смеси. Это, по-видимому, и приводит к монотонному повышению с концентрацией отношения K_3/K_1 для исследованных ЖК-смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kato T., Kihara H., Ujiiie S., Uryu T., Frechet J.M.J. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 27. P. 8734.
2. Lehn J.M. Supramolecular Chemistry. Weinheim: VCH, 1995.
3. Tal'roze R.V., Kuptsov S.A., Sycheva T.I., Bezborodov V.S., Plate N.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 25. P. 8689.
4. Barmatov E.B., Filippov A.P., Andreeva L.N., Barmatova M.A., Kremer F., Shibaev V.P. // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 20. № 10. P. 521.
5. Филиппов А.П., Андреева Л.Н., Барматов Е.Б., Барматова М.В., Grande S., Kremer F., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 487.
6. Filippov A.P., Andreeva L.N., Barmatov E.B., Barmatova M.V., Kremer F., Shibaev V.P. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 17. P. 2591.
7. Filippov A.P., Andropov V.V., Barmatov E.B., Barmatova M.V., Kremer F., Shibaev V.P., Andreeva L.N. // Liq. Cryst. (в печати).
8. Barmatov E.B., Grande S., Filippov A.P., Barmatova M.A., Kremer F., Shibaev V.P. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 17. P. 2603.
9. Fredericksz V.K., Zolina V.V. // Z. für Kristallogr. 1931. B. 79. № 1–4. S. 255.
10. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Степченков А.С., Алимов С.В., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 700.
11. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 4. С. 672.
12. Antonova K., Petrov M.P., Kirov N., Tenev T., Ratajczak H., Baran J. // J. Mol. Struct. 1994. V. 325. № 1. P. 189.
13. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1048.
14. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Центель Р. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1357.
15. Andreeva L.N., Filippov A.P., Bilibin A.Yu., Tsvetkov V.N. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 300. P. 191.

16. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977.
17. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Мир, 1989.
18. Цветков В.Н., Сосновский А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1943. Т. 13. № 9/10. С. 353.
19. Де Же В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982.

A Relationship Between the Composition of Hydrogen-Bonded Liquid-Crystalline Polymer Blends and Their Optical, Orientational, and Elastic Properties

A. P. Filippov*, V. V. Andropov*, E. B. Barmatov, and V. P. Shibaev****

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi Prospect 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

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

Abstract—The hydrogen bonding, magnetooptical characteristics, and orientational-elastic properties of liquid-crystalline (LC) blends of the modified comb-shaped copolymers with nonmesogenic low-molecular-mass pyridine-containing additives were studied by methods of IR absorption spectroscopy and the Fréedericksz threshold transitions. The temperature variation of the optical birefringence and the orientational elasticity constants was determined. It is established that the order parameter S of the hydrogen-bonded LC polymer blends decreases with increasing additive concentration. An increase in the dopant concentration leads to a growth in the fraction of strongly anisometric mesogenic groups formed by hydrogen-bonded acid groups of the copolymer and pyridine cycles of the additive, which results in an increase in the ratio K_3/K_1 of the elastic constants for the longitudinal and transverse bending.