

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2002, том 44, № 12, с. 2217–2222

УДК 541.64:536.7:539.2

МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ-ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ¹

© 2002 г. В. И. Машенко, С. А. Удра, А. В. Гопоненко, Л. А. Казарин,
В. И. Герасимов

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

Поступила в редакцию 09.11.2001 г.
Принята в печать 13.08.2002 г.

С целью выяснения характера межфазного взаимодействия компонентов в ЖК-композитах, представляющих собой полимерные матрицы, в которые в виде отдельной фазы введены жидкие кристаллы, измерены величины краевых углов смачивания поверхности пленок ПАН каплями жидкого кристалла при различных температурах. Для установления зависимости параметров поверхностного взаимодействия от молекулярного строения жидких кристаллов были исследованы гомологи сложных эфиров холестерина с жирными кислотами, различающиеся длиной алкильного хвоста (холестерические жидкие кристаллы) и гомологи *n*-(4-метоксибензилиден)-4-бутиланилин и *n*-(4-этоксибензилиден)-4-бутиланилин (нematicеские жидкие кристаллы). Основной метод исследования – метод отражения луча лазера от поверхности капли. Показано, что в пределах температурного интервала существования мезофазы не происходит значительного изменения значений краевых углов смачивания для всех исследованных жидких кристаллов. Значения краевых углов смачивания сохраняются неизменными для нематиков при температурах выше фазового перехода мезофаза–изотропный расплав, в то время как для холестериков краевые углы смачивания уменьшаются до 0°C выше температуры существования мезофазы. Такое поведение объясняено различным расположением молекул холестериков относительно поверхности полимера в мезофазе и изотропном расплаве, в то время как в нематиках ориентация в приповерхностных слоях остается неизменной независимо от фазы. Показано, что с ростом алкильного заместителя в ряду холестериновых эфиров и в ряду *n*-(4-метоксибензилиден)-4-бутиланилин и *n*-(4-этоксибензилиден)-4-бутиланилин краевые углы смачивания увеличиваются, что свидетельствует об уменьшении сродства исследованных жидких кристаллов к полимеру. Значение величины межфазного поверхностного натяжения на границе раздела фаз (*n*-4-метоксибензилиден)-4-бутиланилин–ПАН в температурном интервале существования мезофазы данного жидкого кристалла рассчитано с использованием уравнения Юнга.

ВВЕДЕНИЕ

ЖК-композиты – материалы, представляющие собой полимерные матрицы, в которые в виде отдельной фазы введены жидкие кристаллы.

Разработка таких систем интенсивно ведется благодаря возможности их эффективного использования в устройствах отображения информации, таких как дисплеи, световые аттенюаторы, термоиндикаторы и др. [1–3]. Интерес к ЖК-композитам связан не только с новым (по сравнению с исходными жидкими кристаллами) комплексом макроскопических свойств композитов как целого, но и с возможностью регулирования физических свойств жидких кристаллов при введении их в матрицу [1, 3].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33454), гранта Москвы по разделу “Инфраструктура и адресная поддержка науки” (№ ГА-62/01) и гранта NATO SfP № 973472.

E-mail: phys@genebee.msu.su (Машенко Владимир Игоревич).

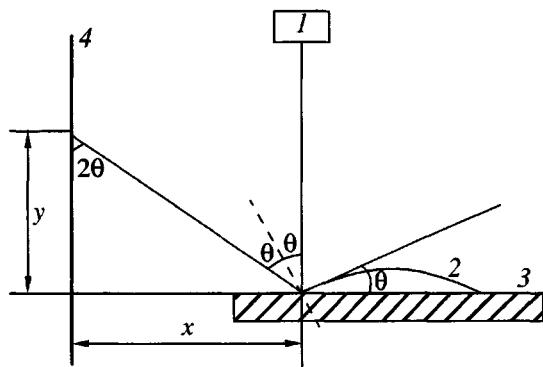


Рис. 1. Схема установки для измерения углов θ : 1 – лазер, 2 – капля, 3 – пленка, 4 – экран.

Такая возможность связана с двумя основными факторами, влияющими на свойства введенного жидкого кристалла: размером пор матрицы и поверхностными взаимодействиями на границе раздела фаз жидкый кристалл–полимер. Влияние размеров пор можно исследовать только непосредственно на ЖК-композите. В свою очередь особенности поверхностного взаимодействия между жидким кристаллом и полимером можно изучить не только на композитах, но и на модельных системах. Модельной системой, в первом приближении характеризующей поверхность пор в ЖК-композите, может служить полимерная пленка, приготовленная из того же материала, что и полимерная матрица [1, 2, 4].

Поверхностные взаимодействия принято характеризовать плотностью свободной поверхностной энергии F_s , которая по своему физическому смыслу тождественна межфазному поверхностному напряжению $\sigma_{\text{тж}}$ на границе твердое тело–жидкость [4]. В свою очередь $\sigma_{\text{тж}}$ находят из уравнения Юнга

$$\sigma_{\text{тж}} = \sigma_{\text{тв}} - \sigma_{\text{жв}} \cos \theta,$$

где $\sigma_{\text{тв}}$ и $\sigma_{\text{жв}}$ – значения поверхностного напряжения на границах твердого тела с воздухом и жидкости с воздухом соответственно, θ – краевой угол смачивания [5]. Величины $\sigma_{\text{жв}}$ для некоторых жидких кристаллов приведены в литературе [2]. Гораздо сложнее обстоит дело с $\sigma_{\text{тв}}$ [6, 7]. Непосредственно измерить данную величину невозможно. Вводится дополнительный эмпирический параметр – критическое поверхностное напряжение, которое часто используют вместо $\sigma_{\text{тв}}$. Хотя это не вполне точная замена, но такую величину легко из-

мерить. Угол θ находится экспериментально по форме капли жидкого кристалла, лежащей на твердой поверхности исследуемого полимера [1, 5].

В ряде работ оценены поверхностные взаимодействия на границе полимер–жидкий кристалл [1, 2, 4], однако для перспективного (в плане создания на его основе ЖК-композитов) полимера ПАН [8, 9] такие данные в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – получение температурных зависимостей углов θ для системы ПАН–представители гомологических рядов жидкых кристаллов: нематических – *n*-(4-метоксибензилиден)-4-бутиланилин (МББА), *n*-(4-этоксибензилиден)-4-бутиланилин (ЭББА) и холестерических – холестерилвалериат (Х-4), холестерилшларгонат (Х-17), выявление закономерностей влияния на угол θ строения молекул жидкого кристалла и надмолекулярной структуры ЖК-фазы (типа мезофазы), а также расчет численных значений $\sigma_{\text{тж}}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерные пленки получали по следующей методике: ПАН с $M_n = 2 \times 10^6$, синтезированный методом радикальной полимеризации, индуцированной γ -излучением растворяли в предварительно перегнанном ДМФА квалификации ч. при 60°C в течение нескольких часов. 1.5%-ный раствор наносили на металлическую подложку и высушивали при 60°C. Далее пленку отмывали от ДМФА ацетоном с последующей просушкой в вакууме. Количество растворителя в пленках определяли методом ИК-спектроскопии на приборе "Specord M-80" ("Carl Zeiss", Jena). Поверхность полученных пленок исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа марки S-520 ("Hitachi", Japan). Ориентацию жидких кристаллов на поверхности пленок ПАН определяли с помощью оптического поляризационного микроскопа Opton (West Germany) с температурной приставкой "Mettler FP-82", управляемой процессором "Mettler FP-80".

Для измерения углов $\theta > 20^\circ$ использовали метод измерения краевых углов по форме лежащей капли [10]. Каплю жидкости на поверхности ПАН фотографировали, добиваясь максимальной резкости в изображении контура, затем по касательной

в краевой точке определяли величину угла θ . Точность метода составляла $\pm 1^\circ$ при $\theta > 10^\circ - 15^\circ$.

Для определения с высокой точностью углов меньших 10° более предпочтительным является метод отражения луча лазера от края лежащей капли [11, 12]. Суть данного метода состоит в следующем (рис. 1): вертикальный луч лазера, отражаясь от края капли, попадает на экран в виде дугообразного пучка, измеряя расстояние от капли до экрана x и высоту y , на которой отраженный луч попадает на экран, находят θ по формуле $\theta = 1/2 \operatorname{arctg}(x/y)$.

Для выполнения данной работы была изготовлена установка для измерения при различных температурах по отраженному лучу углов θ . Повышения точности измерений добивались, проводя их с разных сторон капли.

Эксперимент состоял в следующем: жидкий кристалл помещали на пленку ПАН, доводили до требуемой температуры и выдерживали время, необходимое для установления равновесия, затем измеряли угол θ . Погрешность измерений краевых углов методом отражения луча лазера от края капли составила $\pm 0.3^\circ - 0.5^\circ$.

Характеристики использованных жидким кристаллов представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При отработке методики получения пленок, отвечающих основным требованиям, предъявляемым к описанным выше модельным системам, основное внимание уделялось нескольким фактограм: содержанию растворителя в пленке, однородности полученных пленок и гладкости их поверхности. Растворитель, остающийся в пленке, может влиять на характер смачивания, поэтому особое внимание уделяли определению его содержания. Полученные данным методом пленки содержали менее 10 мас. % ДМФА, что было определено методом ИК-спектроскопии по полосам поглощения CO-группы (1680 см^{-1}) ДМФА и CN-группы (2232 см^{-1}) ПАН (рис. 2). Пленки ПАН с таким содержанием растворителя считались удовлетворительно моделирующими поверхность матрицы в ЖК-композитах, поскольку в последних обычно содержится примерно такое же остаточное количество растворителя [8, 9], связанное с особенностями методики получения таких систем.

Так как неоднородность поверхности полимера и наличие на ней шероховатостей могут привести к значительным изменениям угла смачивания [11], однородность пленок и гладкость их

Таблица 1. Характеристики использованных жидким кристаллов

Жидкий кристалл	Температура фазового перехода кристалл–мезофаза, $^\circ\text{C}$	Температура фазового перехода мезофаза–изотропный расплав, $^\circ\text{C}$	Примечание
МББА	<20	37.5	98% фирмы "Aldrich Chemical Company"
ЭББА	36	77.5	98% фирмы "Aldrich Chemical Company"
X-4	90	98	Квалификация ч.д.а.
X-17	78	89	99% фирмы "Acros Organics"

поверхности контролировали с помощью электронного сканирующего микроскопа. Снимки поверхности пленки показаны на рис. 3. В левой нижней части рис. За приведен снимок пленки ПАН. Хорошо видно, что поверхность пленки достаточно однородная (длина шкалы, представленной в левом верхнем углу рисунка, 1500 мкм). На рис. 3б, сделанном с большим увеличением (длина шкалы 6 мкм), видно, что микрорельеф и шероховатости практически отсутствуют.

Поскольку для использования жидким кристаллов в ЖК-композитах требуется знать характер поверхностных взаимодействий не только в температурном интервале существования мезофазы, но и в изотропном расплаве, измерения угла θ производили в двух фазах.

На рис. 4 приведены зависимости углов θ от температуры для всех исследованных жидким кристаллов. Хорошо видно, что в температурном интервале существования мезофазы не происходит заметного изменения значений углов θ для всех исследованных жидким кристаллов. Абсолютные значения углов θ во всех случаях значительно меньше 90° , что характеризует исследованные вещества как хорошо смачивающие поверхность ПАН и соответственно обладающие высоким сродством к данному полимеру.

Интересные явления наблюдаются для холестериков. В отличие от нематиков, в которых температура измерения и характер фазы жидкого кристалла практически не оказывают влияния на значения угла θ , в холестерических жидким кристаллах наблюдается резкое падение данной величины при

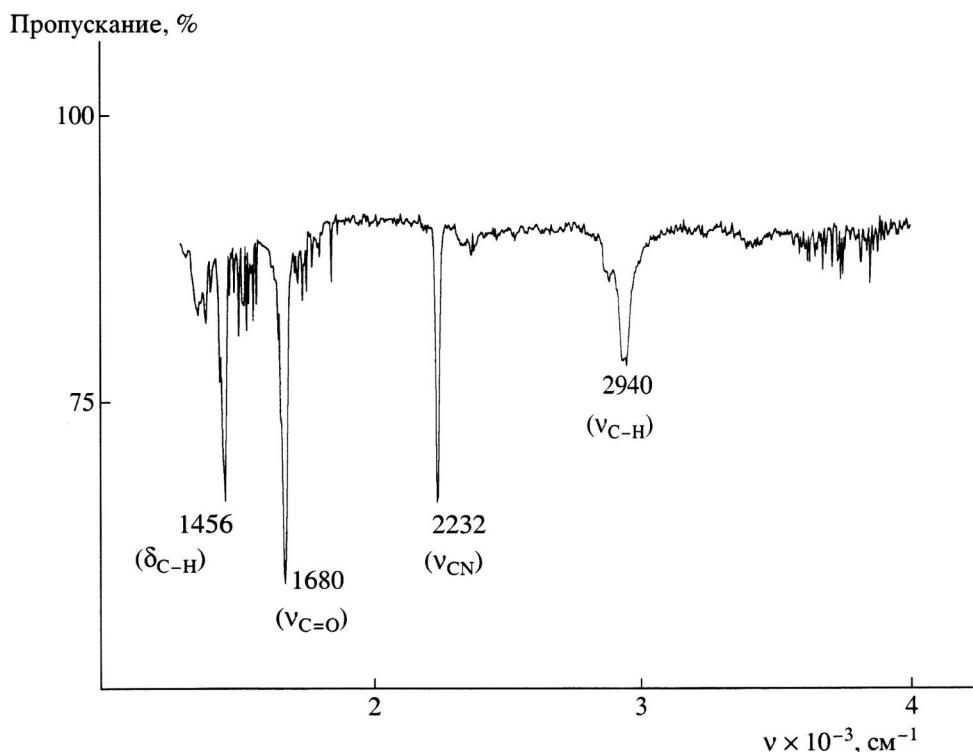


Рис. 2. ИК-спектр пропускания пленки ПАН.

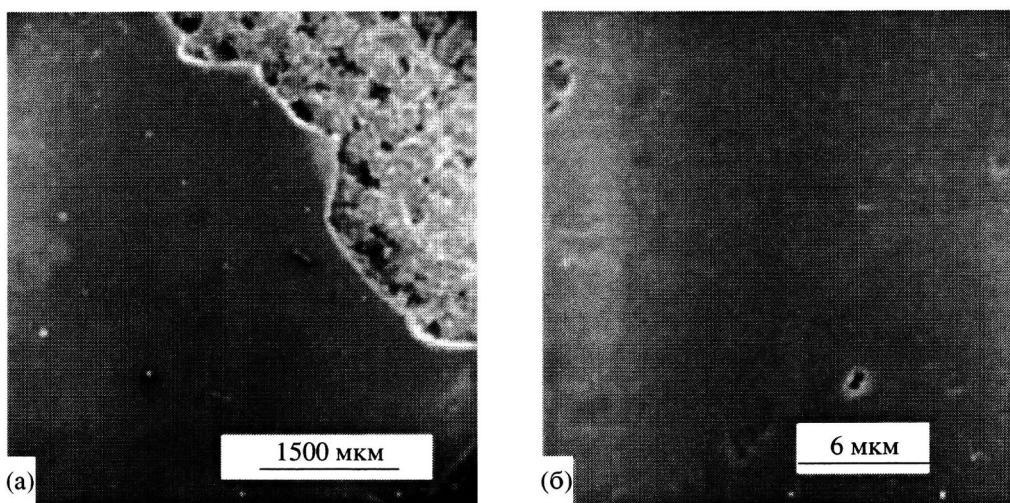


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки с поверхности пленок ПАН. Длина шкалы в левом верхнем углу микрофотографий соответствует на изображении расстоянию 1500 (а) и 6.0 мкм (б). Пленка на рис. За занимает левую нижнюю часть снимка, а на рис. 3б – весь снимок. В правом верхнем углу на рис. За виден фрагмент подложки.

температуре выше температуры фазового перехода мезофаза–изотропный расплав. Такое поведение связано с тем, что молекулы холестериков в мезофазе вблизи поверхности полимера ориентированы планарно (наличие планарной ориентации на поверхности ПАН для всех изученных жидкких кристаллов подтверждено исследованиями их текстур в

поляризационном микроскопе). Выше температур фазовых переходов мезофаза–изотропный расплав изученных жидкких кристаллов силы теплового движения постепенно становятся выше структурного надмолекулярного упорядочения молекул и они располагаются вблизи поверхности таким образом, чтобы межфазная поверхностная энергия

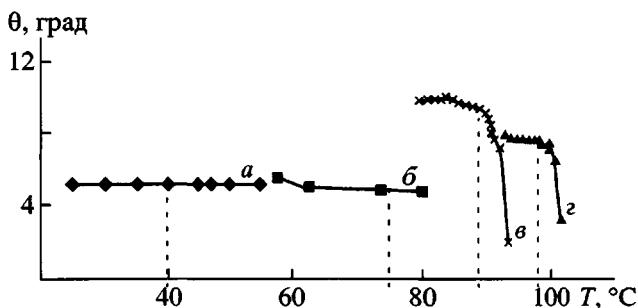


Рис. 4. Зависимости значений углов θ от температуры для МББА (a), ЭББА (б), X-17 (в), X-4 (г). Штриховыми линиями обозначены температуры фазовых переходов мезофаза–изотропный расплав.

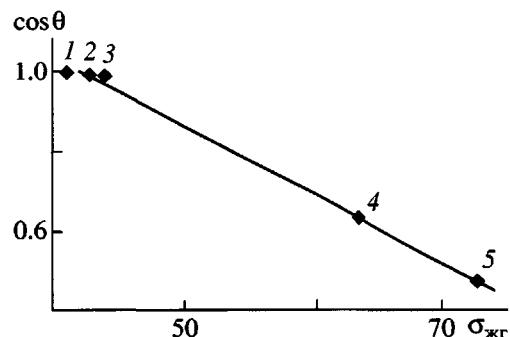


Рис. 5. Зависимость $\cos \theta$ от σ_{x_r} : 1 – пропиленкарбонат, 2 – бензиловый спирт, 3 – нитробензол, 4 – глицерин, 5 – вода.

на границе полимер–жидкий кристалл была минимальной. Постоянство значений углов θ в случае нематиков связано с тем, что планарная ориентация молекул вблизи поверхности не изменяется при фазовом переходе мезофаза–изотропный расплав, поскольку строение их молекул, по-видимому, таково, что их ориентация соответствует минимальной межфазной поверхностной энергии полимер–жидкий кристалл.

Как видно из табл. 2, средние значения углов θ для нематиков увеличиваются при переходе от МББА к ЭББА. Очевидно, это связано с увеличением длины алкильного заместителя на одну CH_2 -группу.

У холестериков наблюдается аналогичная корреляция средних значений углов θ с химическим строением: при увеличении количества атомов углерода в неполярном углеводородном хвосте θ возрастает.

Такой характер изменения угла смачивания свидетельствует о том, что поверхность использованных пленок ПАН обогащена полярными группами CN, следовательно, сродство к полимеру данных жидких кристаллов уменьшается с увеличением длины неполярных групп.

Для нахождения σ_{rk} в работе было найдено критическое поверхностное натяжение пленок ПАН. Его определяли экстраполяцией прямой на графике зависимости $\cos \theta$ от σ_{x_r} к значению $\cos \theta = 1$. Для этого был выбран ряд жидкостей с известными поверхностными натяжениями σ_{x_r} и измерены значения углов смачивания пленок ПАН этими жидкостями.

На рис. 5 представлена зависимость $\cos \theta$ от σ_{x_r} .

Расчетное значение критического поверхностного натяжения равно $42 \text{ мДж}/\text{м}^2$, что несколько меньше указанного в литературе ($44 \text{ мДж}/\text{м}^2$). Такое расхождение может быть связано с наличием в полученных пленках некоторого количества ДМФА, понижающего критическое поверхностное натяжение ПАН.

По уравнению Юнга, зная величины σ_{rr} ($42 \text{ мДж}/\text{м}^2$) и σ_{x_r} (согласно литературным данным, $\sigma_{x_r} = 38 \text{ мДж}/\text{м}^2$ [2]), была рассчитана величина σ_{rk} на границе ПАН–МББА. Величина $\sigma_{\text{rk}} = 4 \text{ мДж}/\text{м}^2$, что значительно меньше поверхностного натяжения полимера и жидких кристаллов на границе с воздухом. Это свидетельствует о высоком сродстве МББА к ПАН, а также может служить важной величиной для расчета различных параметров поведения жидких кристаллов в ЖК-композитах.

Данные о σ_{x_r} для других исследованных жидких кристаллов в литературе отсутствуют, поэтому

Таблица 2. Средние значения углов θ в температурном интервале существования мезофазы

Жидкий кристалл	Количество атомов углерода в алкильном заместителе	Среднее значение углов θ в температурном интервале существования мезофазы, град
МББА	1	5.0
ЭББА	2	5.6
X-4	5	7.7
X-17	9	9.2

му расчет $\sigma_{\text{ж}}$ для всех изученных жидких кристаллов произвести не удалось.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994.
2. Матвеенко В.Н., Кирсанов Е.А. Поверхностные явления в жидких кристаллах. М.: МГУ, 1991.
3. Dubois J.C., Bouteiller L., Le Barney P., Robin P. // Polymers and Other Advanced Materials Emerging Technologies and Business Opportunities / Ed. by Prasad P.N. New York: Plenum Press, 1995.
4. Коньяр Ш. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей. Минск: Университетское, 1986.
5. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976.
6. Мельникова Н.Б., Игнатов В.И., Должникова В.Д., Сумм Б.Д. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1998. Т. 39. № 6. С. 413.
7. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. СПб: Химия, 1994.
8. Мащенко В.И., Бурова М.В., Гопоненко А.В., Герасимов В.И. // Физикохимия полимеров: Сб. науч. трудов. Тверь: Тверской гос. ун-т, 1999. Вып. 5. С. 31.
9. Мащенко В.И., Гопоненко А.В., Удра С.А., Филикин А.М., Герасимов В.И. // Тез. докл. 9 Междунар. симп. "Перспективные дисплейные технологии". М., 2000. С. 48.
10. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974.
11. Низовцев В.В., Панченко О.В. // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 3. С. 408.
12. Kusnierz J., Wiecek T., Szymanski A. // Abstrs 4 Int. Liquid Crystal Conf. of Socialist Countries. Tbilisi, 1981. P. 75.

Interfacial Interactions at the Low-Molecular-Mass Liquid Crystal–Poly(acrylonitrile) Boundary

V. I. Mashchenko, S. A. Udra, A. V. Goponenko, L. A. Kazarin, and V. I. Gerasimov

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninsky gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—To reveal the character of interfacial interaction between components in LC composites representing polymer matrices containing liquid crystals as a separate phase, the contact angles of liquid crystal droplets on the surface of PAN films were measured at different temperatures. To determine the relationship between the surface interaction parameters and the molecular structure of liquid crystals, the homologues of cholesterol esters of fatty acids with different lengths of the alkyl tail (cholesteric liquid crystals) and the homologues *n*-(4-methoxybenzylidene)-4-butylaniline and *n*-(4-ethoxybenzylidene)-4-butylaniline (nematic liquid crystals) were studied. The basic investigation method was the technique of laser beam reflection from the droplet surface. It was shown that no marked changes in the contact angles took place in the temperature range of existence of mesophase for all the liquid crystals examined. At temperatures above the mesophase–isotropic melt phase transition, the contact angles of nematics remained almost unchanged, whereas the contact angles of cholesterics decreased to 0° at a temperatures above the mesophase existence temperature. This behavior was explained by different arrangements of cholesteric molecules in the mesophase and isotropic melt with respect to polymer surface, whereas the orientation in the near-surface layers in the nematics remains unchanged regardless of the phase. The contact angles were found to increase with increasing the length of alkyl groups in the series of cholesterol esters and for *n*-(4-methoxybenzylidene)-4-butylaniline and *n*-(4-ethoxybenzylidene)-4-butylaniline, thus suggesting that the affinity of these liquid crystals to the polymer decreases. The interfacial tension at the phase boundary between *n*-(4-methoxybenzylidene)-4-butylaniline and PAN in the mesophase existence temperature range of this liquid crystal was calculated through the Young equation.