

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2006, том 48, № 7, с. 1045–1057

СИНТЕЗ

УДК 541.64:536.7:546.57

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С ЦИАНОБИФЕНИЛЬНЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ¹

© 2006 г. Е. Б. Барматов*, А. С. Медведев*, Д. А. Пебалк*,
М. В. Барматова*, Н. А. Никонорова**, С. Б. Зезин*, В. П. Шибаев*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

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

Поступила в редакцию 09.11.2005 г.
Принята в печать 14.02.2006 г.

Разработан подход к получению нового класса гибридных полимерных систем на основе гребнеобразных ЖК-полимеров с цианобифенильными мезогенными группами и наночастиц серебра с размерами 5–54 нм. Установлена взаимосвязь между составом сополимера и размером образующихся наночастиц. Увеличение концентрации наночастиц в ЖК-сополимере сопровождается повышением температуры стеклования и уменьшением температурного интервала ЖК-фазы; наблюдаемые эффекты связаны с адсорбцией цианобифенильных и карбоксильных групп полимера на поверхности наночастиц серебра. При этом также растет проводимость и диэлектрическая проницаемость композитов.

ВВЕДЕНИЕ

Нанохимия и нанотехнология в настоящее время представляют собой быстро развивающиеся области современной физики и химии [1–4]. Спектр возможного применения наночастиц постоянно расширяется и в той или иной степени включает практически все актуальные академические и прикладные исследования в области создания новых материалов и технологий.

Особый интерес представляют полимерные нанокомпозиты, исследование которых посвящено весьма большое число работ [5–7]. Термotropicные ЖК-полимеры сравнительно редко ис-

пользуют для созданияnanostructuredированных систем [8], хотя известны работы японских [9] и английских авторов [10], посвященные синтезу и исследованию низкомолекулярных жидкокристаллов, содержащих наночастицы золота. Создание таких гибридных систем на основе органических полимеров, склонных к формированию упорядоченных анизотропных структур с наночастицами металлов, представляет не только научный интерес, но открывает новые возможности их практического использования в таких областях, как оптика, электроника, катализ и биология.

Несмотря на несомненную значимость полимерных ЖК-нанокомпозитов, они практически до сих пор не были описаны в литературе. На наш взгляд, получение и исследование полимерных ЖК-нанокомпозитов является актуальной задачей физикохимии полимеров и материаловедения.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32464) и Alexander von Humboldt Foundation (грант 05-03-33193).

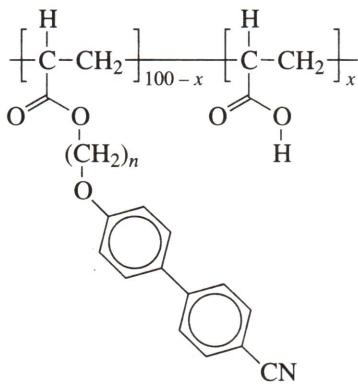
E-mail: lcp@genebee.msu.su (Шибаев Валерий Петрович).

Таблица 1. Фазовое состояние и молекулярно-массовые характеристики ЖК-полимеров

Образец	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Фазовое поведение, °C
П-1	5.8	1.4	$G\ 34\ N\ 100\ I\ (1.2)$
П-2	4.1	1.2	$G\ 12\ SmA\ 104\ I\ (7.4)$
П-3	3.4	1.4	$G\ 41\ N\ 90\ I\ (1.4)$
П-4	2.9	1.3	$G\ 40\ N\ 90\ I\ (1.5)$
П-5	9.3	1.4	$G\ 37\ N\ 96\ I\ (1.3)$
П-6	2.7	1.4	$G\ 55\ SmA\ 103\ I\ (1.9)$

Примечание. G – стеклование, N – нематическая фаза, SmA – смектическая A -фаза. В скобках приведена теплота изотропизации, Дж/г.

Основная задача настоящей работы заключалась в разработке подхода к получению нового класса гибридных мезоморфных полимерных систем на основе наночастиц серебра и гребнеобразных ЖК-сополимеров, содержащих цианобифенильные мезогенные группы и звенья акриловой кислоты (**АК**), образующие нематическую и смектическую фазы.



Здесь $n = 4$, $x = 0$ мол. % (П-1); $n = 10$, $x = 0$ мол. %, (П-2); $n = 4$, $x = 10$ мол. % (П-3); $n = 4$, $x = 23$ мол. % (П-4); $n = 4$, $x = 30$ мол. % (П-5); $n = 4$, $x = 42$ мол. % (П-6).

Эта задача была решена путем восстановления металла из его соли с образованием наночастиц, диспергированных в ЖК-полимере. В результате проведенных экспериментов было установлено влияние наночастиц серебра на фазовое состояние ЖК-полимеров, а также на их электрические характеристики (проводимость и диэлектрическую проницаемость).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований получали радикальной полимеризацией 4-[(4'-циано-1,1'-бифенил-4-ил)окси]бутил акрилата (**ЦБ-4**), 4-[(4'-циано-1,1'-бифенил-4-ил)окси]децил акрилата (**ЦБ-10**) и АК в абсолютном свежеперегнанном ТГФ, инициатор ДАК (1 мас. %). Полученные полимеры высаждали гексаном из раствора в ТГФ и фракционировали методом дробного осаждения. Некоторые молекулярные характеристики полимеров П-1–П-6 приведены в табл. 1.

Состав сополимеров определяли методом элементного анализа.

ЦБ-4: ($K\ 91\ N\ 50\ I$) ПМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 7.97 (2 H, Ph); 7.67 (2 H, Ph); 7.62 (2 H, Ph); 7.51 (2 H, Ph); 6.35 (1 H, $CH_2=CH-$); 6.12 (1 H, $CH_2=CH-$); 5.81 (1 H, $CH_2=CH-$); 4.21 (2 H, O– CH_2); 4.02 (2 H, – CH_2 –O); 1.89 (4 H, – CH_2 – CH_2 –).

ЦБ-10: ($K\ 82\ N\ 55\ I$) ПМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 7.96 (2 H, Ph); 7.67 (2 H, Ph); 7.63 (2 H, Ph); 7.52 (2 H, Ph); 6.35 (1 H, $CH_2=CH-$); 6.11 (1 H, $CH_2=CH-$); 5.80 (1 H, $CH_2=CH-$); 4.21 (2 H, O– CH_2); 4.02 (2 H, – CH_2 –O); 1.3–2.1 (16 H, – CH_2 – CH_2 –).

Микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем ДСК-калориметре фирмы “Mettler TA-4000” (скорость нагревания 10 град/мин). Образцы готовили в виде таблеток массой 5–10 мг. Микроскопические измерения выполняли с использованием поляризационного микроскопа “ПОЛАМ-Р-211”, нагревательная система “Mettler FP-82”. Рентгеновские измерения выполняли в режиме “на про свет” на дифрактометре STOE STADI 2 (CuK_α , Ni-фильтр), снабженном высокотемпературной камерой. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре “BIORAD FTS6000”, спектральное разрешение $1\text{--}4\text{ cm}^{-1}$. ММ определяли методом ГПХ на хроматографе “Knauer” (УФ-детектор, колонки типа LC-100 с сорбентом 100, 500 и 1000 Å, растворитель ТГФ (1 мл/мин, 25°C, ПС-стандарт).

Морфологию наночастиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), используя микроскоп “Jeol TEM-2010”. Образцы нанокомпозитов помещали на стандартные медные сетки с предварительно нанесенными на них тонкими (100–200 нм) пленками коллоидия или формвара.

Нанокомпозиты П-Аг (y) (y – содержание наночастиц серебра, мас. %) получали, используя следующую методику [8]. К раствору ЖК-полимеров П-1–П-6 (1 мас. %) в свежеперегнанном абсолютном ТГФ добавляли рассчитанное количество соли 1,5-циклооктадиен-гексафторацетилацетоната серебра(I) (ЦГС) фирмы “Aldrich”. Смесь перемешивали 2 ч на магнитной мешалке, высушивали при комнатной температуре, выдерживали при 95°C в течение 7 суток при атмосферном давлении и далее 24 ч в вакууме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение нанокомпозитов

Для получения полимерных ЖК-нанокомпозитов использовали методику, основанную на термическом восстановлении ионов серебра в присутствии ЖК-полимеров. Выбор ЦГС в качестве серебросодержащего соединения обусловлен следующими причинами.

Во-первых, эта соль содержит циклооктадиен, который выполняет роль восстановителя ионов серебра с образованием металлических частиц серебра нанометрового размера. Доказательства образования наночастиц, а также влияние содержания серебра в композитах на размер наночастиц будут рассмотрены ниже. Ранее похожая методика была использована в работах [11, 12] для получения металлизированных полиимидов.

Во-вторых, следует отметить удобство очистки полимерных нанокомпозитов от летучих органических лигандов ЦГС путем термообработки композитов в вакууме. Сопоставление ИК-спектров ЦГС (рис. 1, кривая 1) и композита П-5-Аг (4.64) после отжига при 95°C в течение 1 (кривая 2) и 7 суток (кривая 3) показывает, что в ходе термообработки композитов пропадает характерная полоса 1668 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям $\nu_{C=O}$ гексафторацетилацетоната. В ПМР-спектрах (рис. 2) композита П-6-Аг (5.6) (кривая 3) также отсутствуют сигналы при 5.69 и 5.94 м.д., отвечающие хим. сдвигам протонов циклооктадиена, входящего в структуру ЦГС (кривая 1).

В-третьих, важным критерием, который определил выбор ЦГС, является ее низкая термостабильность. Так, согласно данным ТГА (рис. 3, кривая 1), уменьшение массы образца начинается уже при 80–90°C, а при 200°C происходит разло-

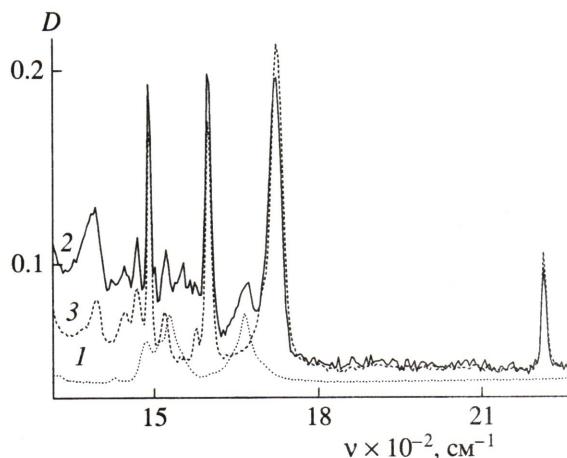


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров соли серебра ЦГС (1) и композита П-5-Аг (4.64), полученные после отжига при 95°C в течение 1 (2) и 7 суток (3).

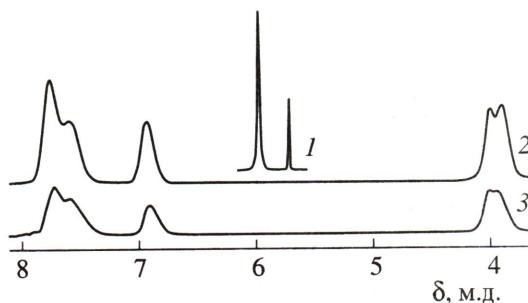


Рис. 2. Фрагменты ПМР-спектров соли серебра ЦГС (1), сополимера П-6 (2) и композита П-6-Аг (5.6) (3).

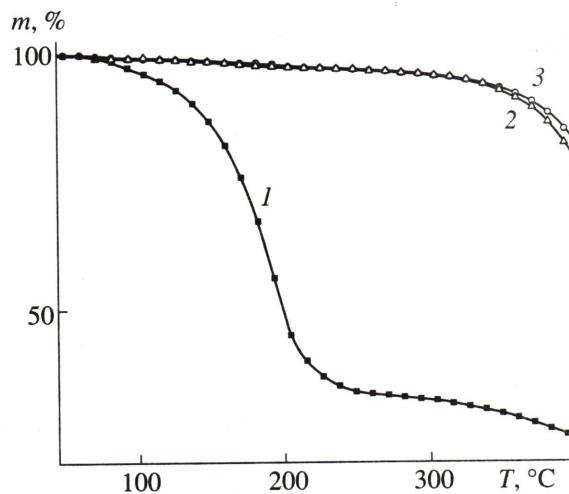


Рис. 3. Термогравиметрические кривые соли серебра ЦГС (1), сополимера П-5 (2) и композита П-5-Аг (4.64) (3).

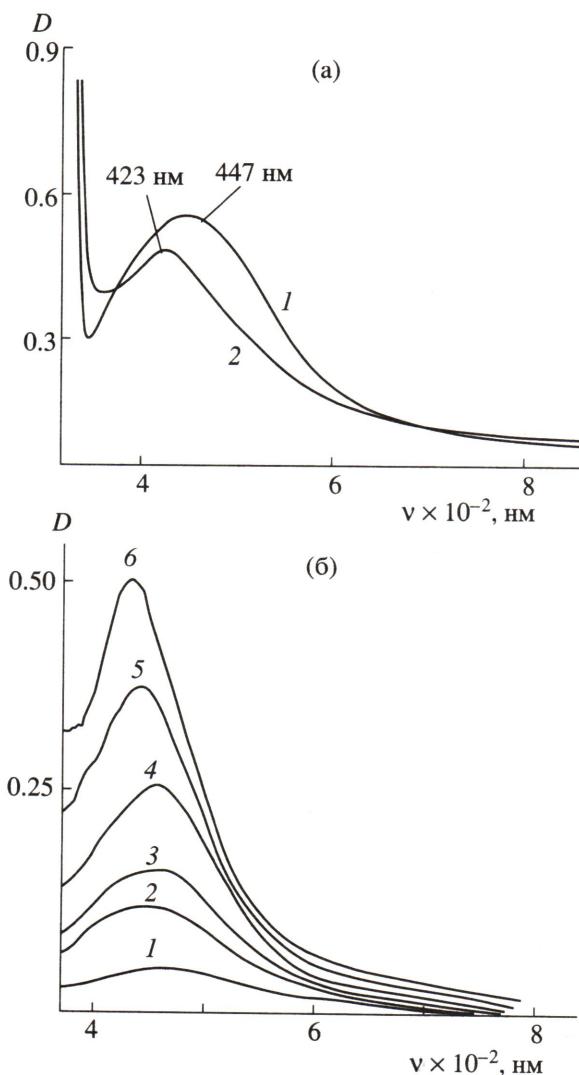


Рис. 4. УФ-спектры поглощения нанокомпозитов П-2-Ag (10.25) (1) и П-1-Ag (10.1) (2) (а) и П-5-Ag (4.64) (б). б – влияние времени термообработки при 95°C на спектры композита: 1 – 0.3 ч, 2 – 1 ч, 3 – 3 ч, 4 – 23 ч, 5 – 67 ч, 6 – 164 ч.

жение соли на 50 мас. %. Это позволяет проводить восстановление ионов серебра в мягких условиях (95°C), при которых термодеструкция ЖК-сополимеров не наблюдается (рис. 3, кривые 2, 3). Об этом также свидетельствуют результаты работ [13–15], в которых доказано, что для ЖК-сополимеров с АК лишь выше 110–120°C возможно образование ангидридных связей между карбоксильными группами. И наконец, немаловажным моментом является то, что используемая соль серебра растворима в ТГФ. Это позволило обеспечить хорошую гомогенизацию ЦГС с ЖК-полимерами, которые также легко растворимы в данном растворителе.

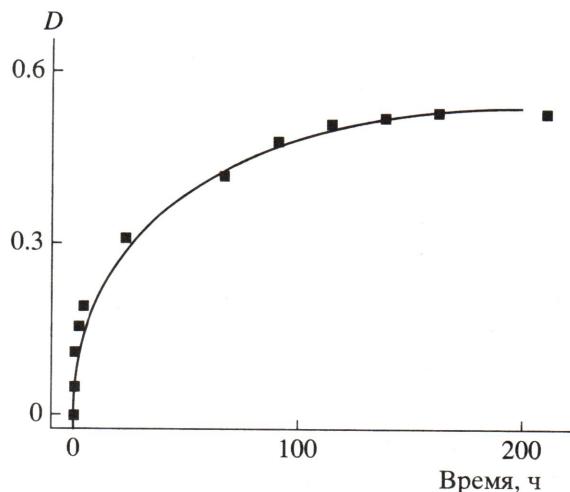


Рис. 5. Влияние времени отжига композита П-5-Ag (4.64) при 95°C на интенсивность полосы поглощения D при 434 нм.

На формирование наночастиц в полимерной матрице указывают характерные спектры композитов. В УФ- и видимой области (рис. 4а) появляется широкая полоса с максимумом при 423–447 нм, отвечающая характеристическому поглощению наночастиц серебра вследствие плазменного резонанса проводящих электронов [16]. На рис. 4б приведены спектры, полученные при термообработке композита П-5-Ag (4.64) при 95°C в течение 1–200 ч. Хорошо видно, что увеличение длительности отжига приводит к значительному росту интенсивности полосы 434 нм с выходом на насыщение при временах, превышающих 160 ч (рис. 5). Эти результаты, а также данные ИК- и ПМР-спектроскопии свидетельствуют о полном восстановлении ионов серебра из ЦГС.

Микрофотографии, полученные методом ПЭМ для композитов П-5-Ag (2.25) и П-5-Ag (4.64), представлены на рис. 6. Хорошо видно, что наночастицы имеют преимущественно сферическую форму и характеризуются некоторым разбросом по размерам. В табл. 2 приведены средние размеры наночастиц серебра, определенные методами рентгеновского рассеяния и ПЭМ в больших углах. Увеличение содержания серебра в нанокомпозитах сопровождается ростом размера наночастиц.

На дифрактограммах композитов П-2-Ag (10.25) (рис. 7, кривая 1) и П-1-Ag (15.3) (рис. 7, кривая 2) присутствует диффузный пик, отвечающий упаковке боковых мезогенных групп, а так-

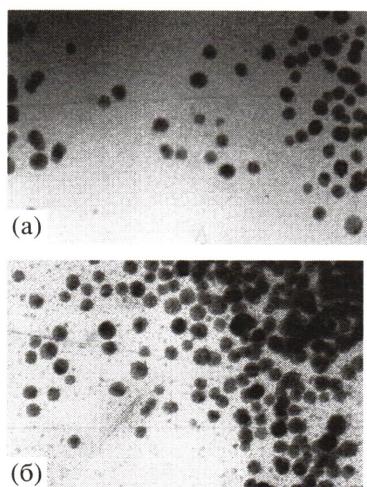


Рис. 6. Электронные микрофотографии нанокомпозитов П-5-Аг (2.25) (а) и П-5-Аг (б). Увеличение 200000.

же интенсивные пики при $2\theta = 38.1$ и 44.2 , отвечающие отражению от плоскостей [111], [200] металлического серебра. Параметр a кубической кристаллической решетки составляет 4.09 ± 0.01 Å, что находится в хорошем согласии с табличными данными для серебра. Размеры кристаллитов вычисляли по ширине дифракционного пика на полувысоте с учетом поправки на уширение линий, используя формулу Дебая–Шерера [17]. Размеры кристаллитов, вычисленные по линии [111] (табл. 2), оказались заниженными по сравнению с размерами наночастиц, полученными методом ПЭМ. Повидимому, это расхождение может быть связано с особенностями морфологии наночастиц, которые состоят из кристаллического ядра и “аморфной оболочки”: метод рентгеновского анализа дает информацию о размере кристаллического ядра, а просвечивающая микроскопия позволяет оценить размер наночастицы в целом.

Влияние наночастиц серебра на фазовое поведение и структуру ЖК-полимеров

Рассмотрим фазовое поведение ЖК-гомополимеров П-1–П-2, а также ЖК-сополимеров П-3–П-6, которые были выбраны как матрицы для введения наночастиц серебра. Фазовое состояние, теплота фазовых переходов и молекулярно-массовые характеристики П-1–П-6 приведены в табл. 1.

Согласно ранее опубликованным данным [18], а также результатам наших исследований, полимер П-1 образуют нематическую, а П-2 – смекти-

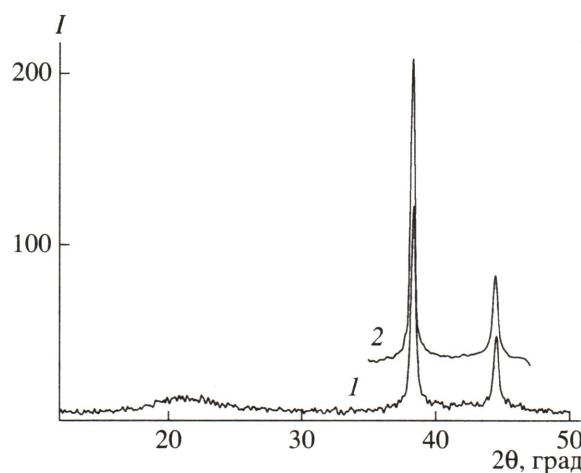


Рис. 7. Дифрактограммы ЖК-нанокомпозитов П-2-Аг (10.25) (1) и П-1-Аг (15.3) (2).

ческую A-фазу. Для нематической фазы П-1 наблюдается характерная мраморная текстура, тогда как для полимера П-2 – веерная, типичная для SmA-фазы. Для исследованных полимеров П-1 и П-2 значения теплоты фазового перехода из ЖК-фазы в изотропный расплав хорошо соответствуют литературным данным.

В сополимерах П-3–П-6 содержание АК варьировали в интервале 10–42 мол. %. Данные опти-

Таблица 2. Размер наночастиц нанокомпозитов П-Аг по данным рентгеновского анализа и ПЭМ

Образец	Диаметр наночастиц, нм	
	рентгеноструктурный анализ	ПЭМ
П-1-Аг (3.6)	33.9	–
П-1-Аг (10.08)	48.2	–
П-1-Аг (15.3)	53.7	–
П-2-Аг (2.87)	29.1	–
П-2-Аг (6.25)	29.5	–
П-2-Аг (10.25)	34.5	–
П-3-Аг (1.65)	21.3	–
П-3-Аг (3.8)	26.8	–
П-3-Аг (5.86)	39.7	–
П-4-Аг (7.75)	14.8	–
П-5-Аг (1.11)	–	5.0
П-5-Аг (2.25)	–	10.0
П-5-Аг (4.64)	4.5	12.0
П-6-Аг (5.42)	4.8	14.2

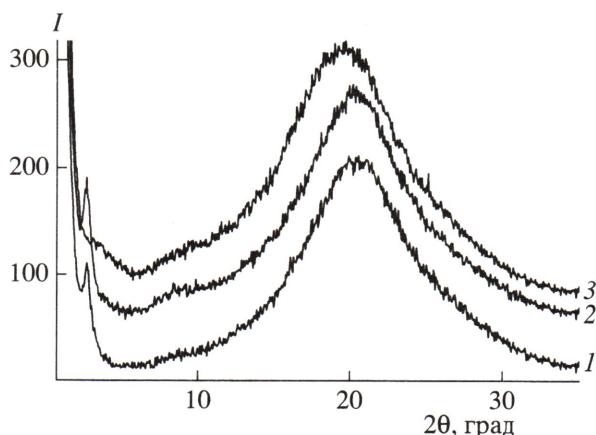


Рис. 8. Дифрактограммы смектического ЖК-сополимера П-6 при 20 (1), 70 (2) и 130°C (3).

ческой поляризационной микроскопии, ДСК и рентгеновского анализа показали, что сополимеры П-3–П-5, содержащие 10–30 мол. % АК, образуют нематическую фазу. На это указывает их характерная мраморная текстура и низкие величины энталпии изотропизации (1.3–1.5 Дж/г). В то же время сополимер П-6, содержащий 42 мол. % АК, образует *SmA*-фазу, что подтверждается мелкозернистой веерной текстурой, а также данными рентгеновского анализа. Другими словами, увеличение содержания звеньев АК в сополимерах приводит к совершенствованию структурной организации сополимеров. Подобный необычный характер влияния звеньев кислоты на фазовое поведение сополимеров, проявляющийся в образовании смектической фазы, а также формировании ЖК-фазы в широком концентрационном интервале, был ранее обнаружен в серии наших работ [19–22], а также позже в работах [23, 24].

На рис. 8 приведены кривые рентгеновского рассеяния для сополимера П-6 при разной температуре, включающие области стеклования (20°C), существования жидкого кристалла (70°C) и изотропного расплава (130°C). Найдены следующие значения межплоскостных расстояний: $D = 4.42 \pm 0.1 \text{ \AA}$, $d_{001} = 32.6 \pm 0.5 \text{ \AA}$. Сопоставляя эти данные с рассчитанной длиной мезогенной группы в сополимере П-6 ($\sim 17 \text{ \AA}$), можно сделать заключение о формировании смектической фазы с частичным перекрыванием мезогенных групп (SmA_{ad}). Фазовый переход SmA – изотропный расплав сопровождается исчезновением малоуглового пика на дифрактограмме сополимера П-6 (кривая 3), а также некоторым сдвигом максимума

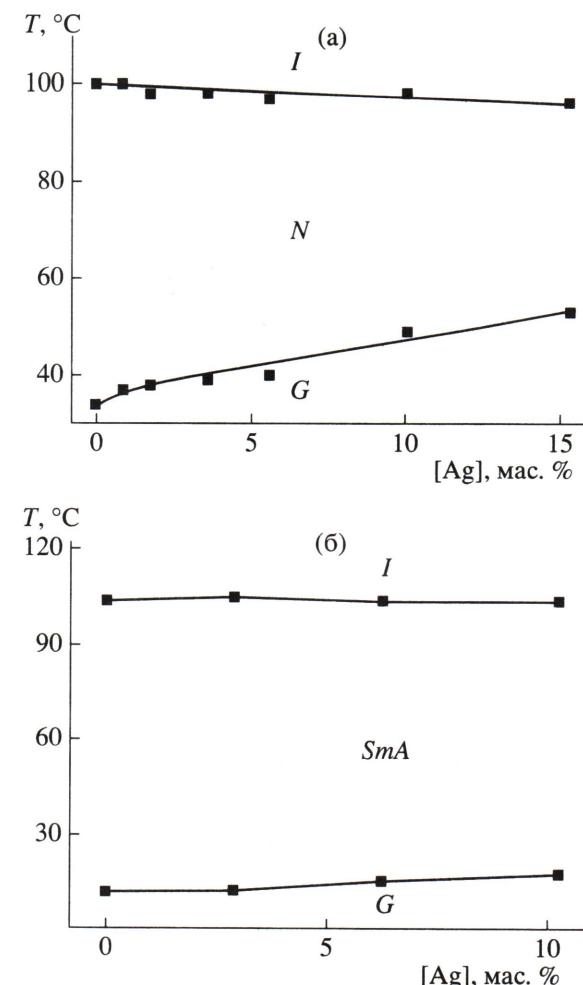


Рис. 9. Фазовое поведение композитов П-1-Ag (а) и П-2-Ag (б): *I* – изотропный расплав, *G* – стекло, *N* – нематик, *SmA* – смектическая фаза.

диффузного пика ($D = 4.61 \pm 0.1 \text{ \AA}$), отвечающего за параметры упаковки боковых мезогенных групп, в область меньших углов рассеяния.

Фазовое поведение полимерных нанокомпозитов на основе нематического П-1 и смектического П-2 полимеров при различных концентрациях металла показано на рис. 9. Увеличение содержания наночастиц серебра сопровождается некоторым уменьшением температуры просветления. При этом для нематического композита П-1-Ag эффект падения температуры изотропизации выражен сильнее по сравнению со смектическим композитом П-2-Ag.

На рис. 10 приведены кривые ДСК для композитов П-1-Ag и П-2-Ag. С ростом содержания наночастиц металла наблюдается закономерное

уменьшение энталпии изотропизации. Так, для П-1-Ag (15.3) и П-3-Ag (10.25) энталпия изотропизации по сравнению с исходными гомополимерами уменьшилась в 2 раза. В то же время для П-1-Ag и П-2-Ag во всем исследованном интервале составов обнаружено сохранение типа мезофазы, характерного для исходных ЖК-полимеров. Другой важной особенностью ЖК-нанокомпозитов является заметный рост температуры стеклования с увеличением содержания наночастиц (особенно для композита П-1-Ag).

Фазовое поведение нанокомпозитов на основе ЖК-сополимеров П-3–П-6 представлено на рис. 11. Внедрение наночастиц в смектическую полимерную матрицу сополимера П-6, содержащего 42 мол. % АК, сопровождается ростом температуры стеклования и уменьшением температуры просветления, т.е. приводит к сокращению температурного интервала существования мезофазы. В результате даже при незначительном содержании наночастиц серебра (~1 мас. %) наблюдается разрушение ЖК-фазы сополимера П-6. Дальнейшее повышение содержания наночастиц в композите П-6-Ag сопровождается увеличением температуры стеклования.

Аналогичное фазовое поведение обнаружено для нанокомпозитов на основе нематических сополимеров П-3–П-5, которые отличаются от П-6 меньшим содержанием карбоксильных групп. При этом с уменьшением содержания звеньев АК в составе макромолекул критическая концентрация наночастиц серебра, вызывающая разрушение ЖК-фазы сополимеров, сдвигается в область больших значений. Таким образом, для всех исследованных нанокомпозитов на основе ЖК-сополимеров П-3–П-6 увеличение содержания наночастиц металла приводит к разрушению мезофазы.

Рассмотренные экспериментальные данные по фазовому состоянию и структуре двух серий нанокомпозитов на основе ЖК-гомополимеров П-1 и П-2, а также ЖК-сополимеров П-3–П-6 позволяют сделать вывод о том, что наночастицы металла способны значительно влиять на температурный интервал существования мезофазы, а также на температуру стеклования. Очевидный интерес представляет установление природы и механизмов этого влияния и его взаимосвязи с химическим строением полимера.

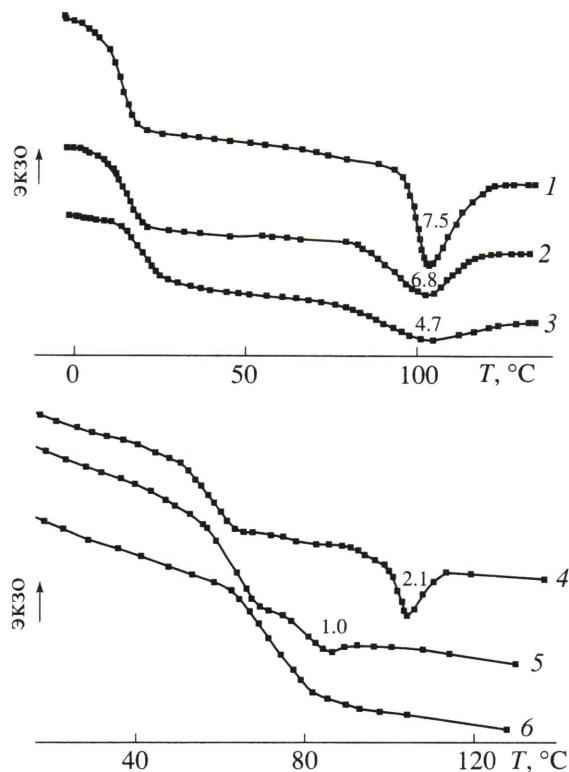


Рис. 10. Кривые ДСК для ЖК-полимеров и нанокомпозитов П-2 (1), П-2-Ag (2.87) (2), П-2-Ag (10.25) (3), П-6 (4), П-6-Ag (0.8) (5) и П-6-Ag (5.42) (6). Цифры возле пиков – величина энталпии плавления, Дж/г.

Особенности взаимодействия функциональных групп ЖК-полимеров с наночастицами серебра

Из литературы известно несколько основных механизмов взаимодействия макромолекул с наночастицами металлов. Наиболее устойчивые комплексы полимер–наночастица формируются в тех случаях, когда макромолекулы образуют ковалентные, ионные или координационные связи.

Анализ полученных данных показывает, что во всем интервале составов композиты на основе ЖК-гомополимеров П-1 и П-2 характеризуются размерами наночастиц в ~2–3 раза большими² по сравнению с таковыми для композитов на основе ЖК-сополимеров П-3–П-6. Эта закономерность косвенно указывает на более эффективное взаимодействие наночастиц с сополимерами П-3–П-6, что приводит к ограничению роста наночастиц. Можно полагать, что это достигается вследствие увеличения числа контактов полимер–наночасти-

² Сравнение проводили для композитов близкого состава.

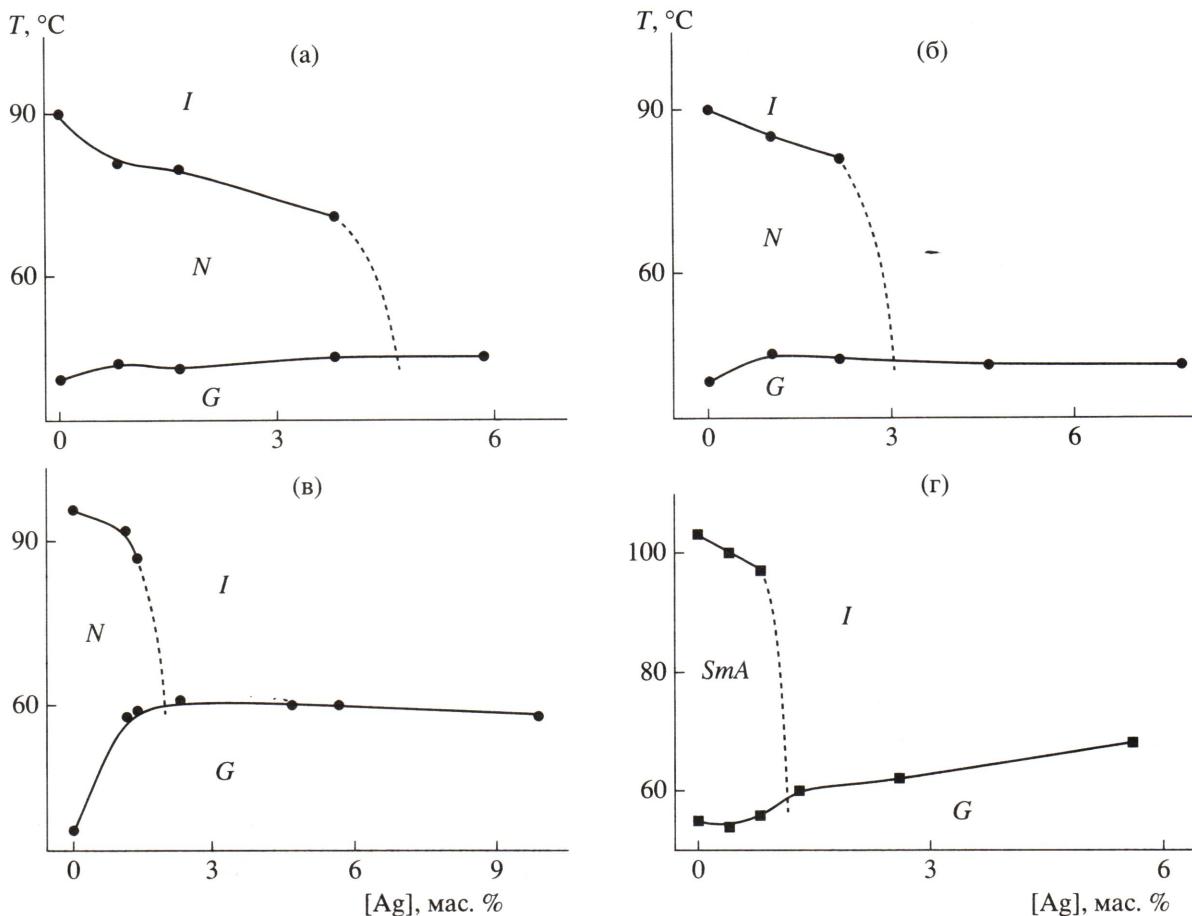


Рис. 11. Фазовое поведение композитов П-3-Ag (а), П-4-Ag (б), П-5-Aг (в) и П-6-Aг (г): I – изотропный расплав, G – стекло, N – нематик, SmA – смектическая фаза.

ца и образования органической полимерной оболочки на поверхности наночастиц металла.

Рассмотрим возможные типы взаимодействий между полимерами П-1–П-6 и наночастицами серебра. Как было отмечено выше, одним из них является формирование устойчивых комплексов между функциональными группами полимеров и наночастицами. Такие взаимодействия с поверхностью металлов типичны для электронодорных групп и подробно рассмотрены в литературе [2].

Сопоставление ИК-спектров ЖК-сополимера П-5 (рис. 12а) и нанокомпозита П-5-Ag (4.64) (рис. 12б) показывает, что для последнего в области валентных колебаний группы CN наряду с полосой 2225 cm^{-1} в исходном сополимере П-5, регистрируется новая полоса при 2246 cm^{-1} . Это позволяет сделать вывод об образовании в нанокомпозите П-6-Ag (4.64) σ -комплекса между цианобифенильными мезогенными группами по-

лимера и наночастицами серебра. Важно подчеркнуть, что полоса поглощения 2225 cm^{-1} , наблюдавшаяся для свободных цианогрупп в П-5-Ag (4.64) значительно более интенсивная, по сравнению с полосой поглощения 2246 cm^{-1} , отвечающей образованному комплексу. Это означает, что лишь часть групп CN полимера вовлечена во взаимодействие с поверхностью наночастиц. Следует также учитывать возможность адсорбции макромолекул на наночастицах по диполь-дипольному механизму (вследствие взаимодействия карбоксильных групп сополимеров П-4–П-6 с поверхностью наночастиц).

В работах [25, 26] методами ИК- и рамановской спектроскопии было изучено взаимодействие ароматических кислот с частицами коллоидного серебра. В этом случае происходит депротонирование карбоксильных групп и образование органических ионов, ориентирующихся своими длинными осями перпендикулярно поверхности

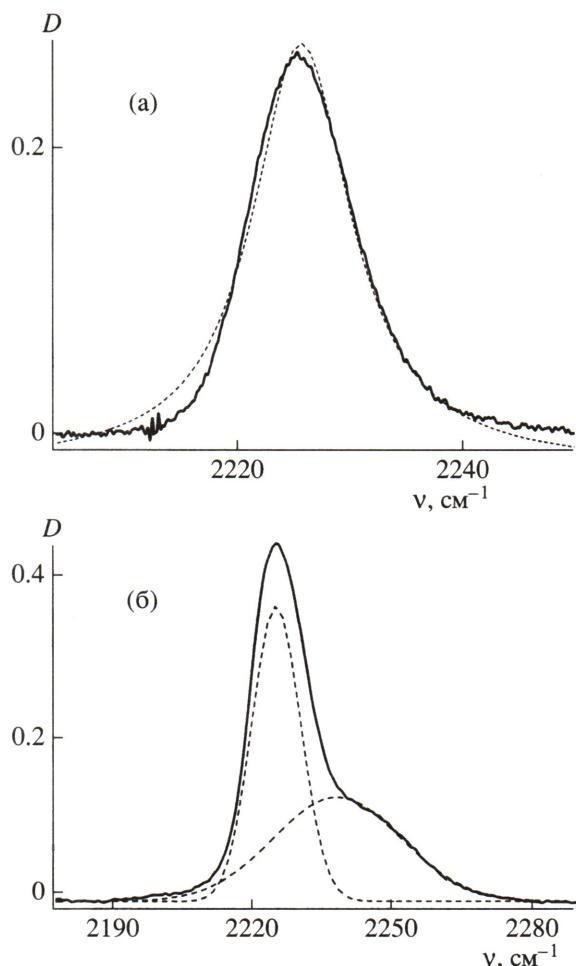


Рис. 12. Фрагменты ИК-спектров ЖК-сополимера П-5 (а) и композита П-5-Аг (4.64) (б) при комнатной температуре. Сплошные кривые – экспериментальные данные, штриховые – результаты разделения на компоненты.

металла. В то же время более эффективное взаимодействие наночастиц протекает с карбоксилат-ионами, например солями насыщенных карбоновых кислот [27] или поликарбоксилатами щелочных металлов [28]. Диполь–дипольный механизм взаимодействия в случае ЖК-сополимеров П-3–П-6 способствует эффективной стабилизации размера наночастиц. Увеличение содержания звеньев АК в сополимере сопровождается практически линейным уменьшением диаметра наночастиц серебра (рис. 13).

Таким образом, исходя из химического строения макромолекул, предложены два основных типа взаимодействий между ЖК-полимерами и наночастицами серебра, показанные на рис. 14. На этом основании можно проанализировать ме-

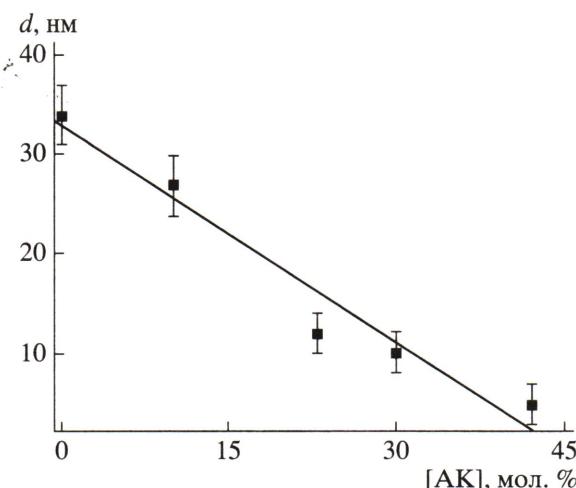


Рис. 13. Влияние содержания групп акриловой кислоты [АК] в сополимерах на диаметр d наночастиц серебра. Концентрация серебра в композитах $\sim 2\text{--}4$ мас. %.

анизм влияния наночастиц на формирование мезофазы в нанокомпозитах. В первую очередь рассмотрим причины повышения температуры стеклования, что в той или другой мере характерно для всех исследованных нанокомпозитов П-Аг.

По-видимому, главной причиной роста температуры стеклования с увеличением концентрации наночастиц является взаимодействие цианобифенильных и карбоксильных групп с поверхностью наночастиц серебра. Можно полагать, что образование σ -комплекса приводит к ограничению молекулярной подвижности мезогенных групп (рост времен релаксации δ -процесса [29]), что в свою очередь влияет на сегментальную подвижность полимерной цепи, поскольку движения мезогенных групп и основной цепи коррелированы. С увеличением длины алифатической развязки корреляция в движении уменьшается, и движение мезогенных групп и основных полимерных цепей становится более независимыми. Эти соображения объясняют тот факт, что введение наночастиц серебра в гомополимер П-1 ($n = 4$) вызывает заметное повышение температуры стеклования, а температура стеклования нанокомпозита П-2 ($n = 10$) практически не зависит от содержания наночастиц. В ЖК-сополимерах П-3–П-6 помимо рассмотренного выше взаимодействия нитрильных групп с наночастицами необходимо учитывать взаимодействие карбоксильных групп макромолекулы, что приводит к увеличению контактов полимер–наночастица и способст-

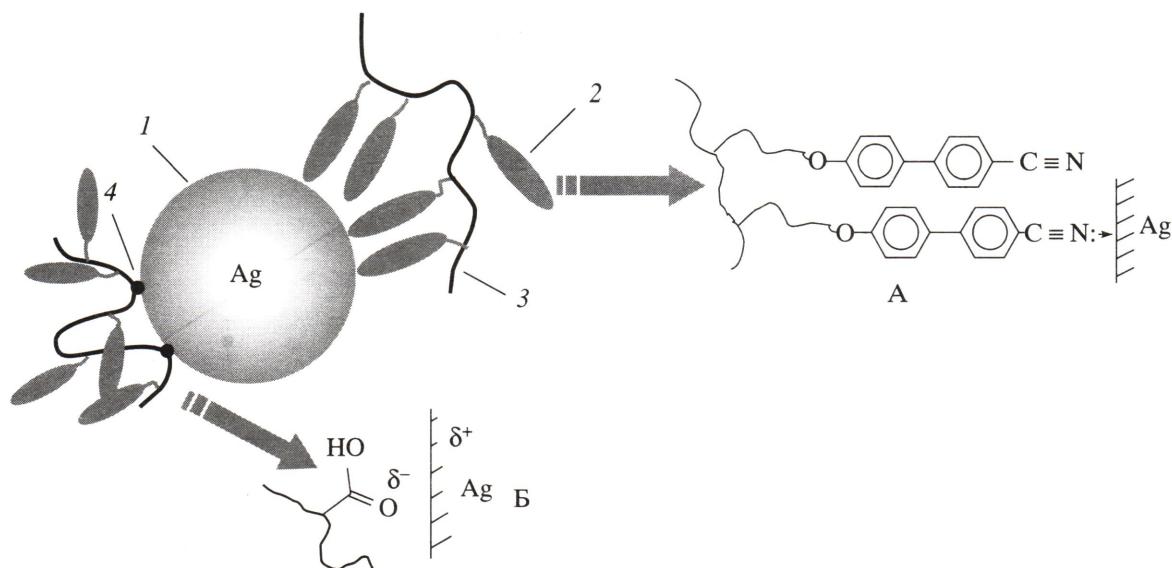


Рис. 14. Схематическое изображение различных вариантов взаимодействия макромолекул ЖК-полимера с поверхностью наночастиц серебра. А – образование σ -комплекса, Б – диполь-дипольные взаимодействия: 1 – наночастица серебра, 2 – мезогенная группа, 3 – полимерная цепь, 4 – карбоксильная группа.

вует еще большему росту температуры стеклования композитов.

При взаимодействии мезогенных групп с наночастицами серебра происходит их частичное исключение из числа мезогенных групп, участвующих в формировании мезофазы. Вследствие этого с ростом содержания наночастиц можно ожидать уменьшения термодинамической устойчивости ЖК-фазы композитов. Действительно, сопоставление кривых ДСК для гомополимеров и нанокомпозитов П-1-Ag и П-2-Ag (рис. 10) демонстрирует снижение температуры просветления и теплоты фазового перехода в ЖК-изотропный расплав. Такой эффект особо заметен в ЖК-сополимерах П-3–П-6, где полимерная цепь уже “разбавлена” немезогенными карбоксильными группами. По этой причине даже незначительное содержание наночастиц серебра нарушает дальний ориентационный порядок в расположении мезогенных групп, что приводит к аморфизации композитов с повышением концентрации наночастиц.

Таким образом, наиболее общая причина рассмотренного явления может быть связана с координацией мезогенных групп на поверхности наночастиц, а также падением подвижности полимерных цепей. В результате подобного взаимодействия вероятна фиксация определенных конформаций макромолекул, не все из которых благоприятны

для упорядочения мезогенных групп, формирующих ЖК-фазу.

Влияние содержания наночастиц серебра на проводимость композитов

Рассмотрим влияние наночастиц серебра на диэлектрические характеристики композитов на примере сополимера П-5-Ag. При этом основное внимание будет уделено исследованию электрической проводимости нанокомпозитов в высокоЭластическом состоянии (в области температур, превышающих температуру стеклования на 20–80°C) и при низких частотах. В таких условиях превалирующим вкладом в диэлектрические потери является проводимость, а диэлектрическими потерями вследствие релаксации дипольной поляризации можно пренебречь.

На рис. 15а представлены частотные зависимости проводимости σ_{ac} для ЖК-сополимера П-5 и нанокомпозитов П-5-Ag с различной концентрацией наночастиц при 120°C. Каждая кривая состоит из двух участков. Проводимость композитов на первом участке при низких частотах (область плато) не зависит от частоты f и отвечает проводимости на постоянном токе σ_{dc} . Для второго участка σ_{ac} зависят от частоты. Переход от области плато к появлению частотной зависимости σ_{ac} наблюдается при частоте f^* , при которой из-

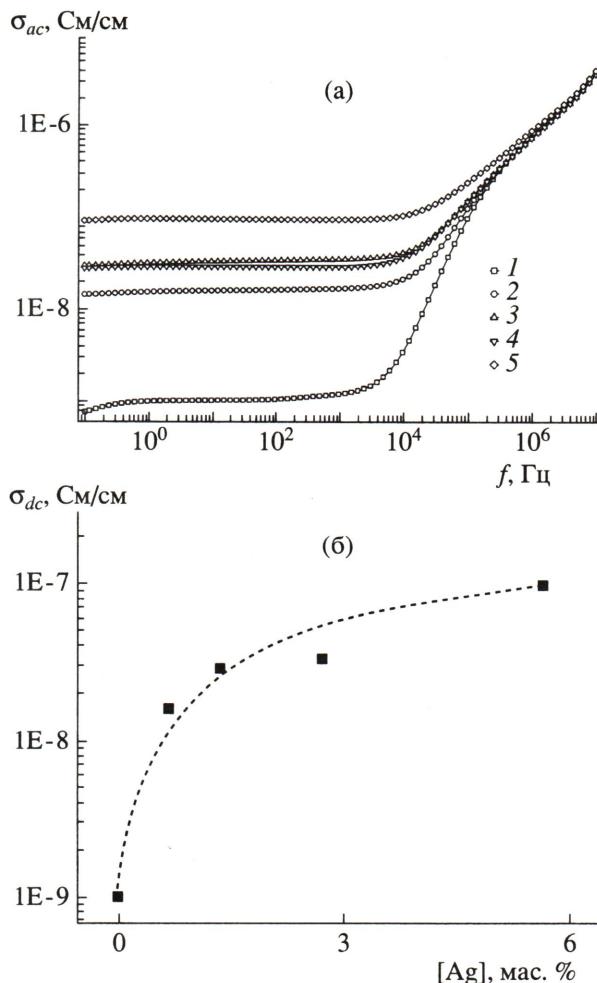


Рис. 15. Частотные зависимости проводимости ЖК-сополимера П-5 (1) и композитов П-5-Ag (0.66) (2), П-5-Ag (1.34) (3), П-5-Ag (2.72) (4), П-5-Aг (5.65) (5) (а), а также влияние содержания наночастиц серебра на проводимость композитов при постоянном токе σ_{dc} (б). Все измерения выполнены при 120°C.

меняется механизм проводимости. При этом для области плато характерно движение зарядов на большие расстояния, а для высокочастотной области движение заряженных носителей пространственно ограничено своими потенциальными ямами.

С увеличением содержания наночастиц частотный диапазон, отвечающий области плато на зависимостях $\sigma_{ac}(f)$, сдвигается в сторону высоких частот, а значения σ_{dc} возрастают (рис. 15а). Зависимость σ_{dc} от концентрации Ag представлена на рис. 15б. Видно, что для нанокомпозита П-5-Ag (5.65) рост значения σ_{dc} достигает двух порядков по сравнению с исходным сополимером П-5. В то

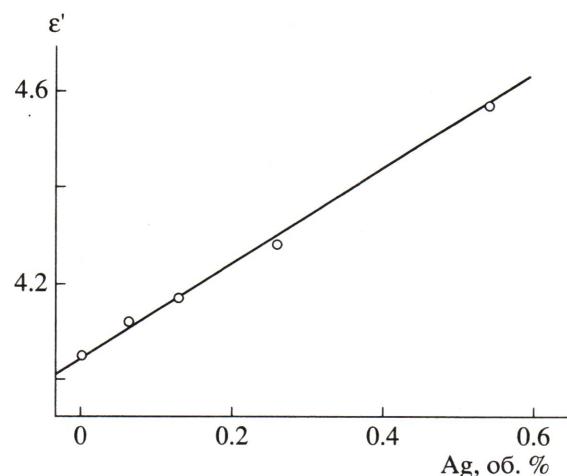


Рис. 16. Влияние содержания наночастиц серебра в нанокомпозите П-5-Ag на диэлектрическую проницаемость ϵ' при 10 кГц. Т = 60°C.

же время даже для П-5-Ag (5.65) значения σ_{ac} остаются низкими и типичными для полимерных диэлектриков. Это означает, что в исследованных композитах наночастицы серебра окружены полимерной матрицей, и перескок носителей заряда от одной наночастицы к другой невозможен. Переколяционные мостики между наночастицами серебра не образуются, поскольку в противном случае это привело бы к резкому (на четырехсемь порядков) росту проводимости.

Хотя в рассматриваемых системах проводимость на постоянном токе типична для диэлектриков, вместе с тем с ростом концентрации наночастиц серебра увеличивается диэлектрическая проницаемость нанокомпозита ϵ' . Для определения влияния концентрации наночастиц на величину ϵ' следует выбрать условия (температуру и частоту), когда вклад приэлектродной поляризации в ϵ' очень мал. На рис. 16 представлена зависимость диэлектрической проницаемости при 10 кГц и 60°C от концентрации наночастиц серебра. Видно, что в пределах 0–0.54 об. % серебра эта зависимость практически линейна. Относительно невысокие значения диэлектрической проницаемости позволяют предположить, что размер наночастицы недостаточно велик для реализации электронного (металлического) типа проводимости в системе. Таким образом, информация о характере распределения и размерах наночастиц, полученная в результате анализа проводимости и диэлектрических свойств композитов, соответствует рассмотренным выше данным.

ВЫВОДЫ

Предложен подход к получению полимерных ЖК-композитов, содержащих наночастицы серебра с характерными размерами 5–54 нм. Увеличение содержания звеньев АК в сополимерах сопровождается уменьшением размера наночастиц. Формирование наночастиц серебра в гомополимерах П-1, П-2, содержащих цианобифенильные группы, практически не меняет температуры просветления этих гомополимеров, в то время как в сополимерах с акриловой кислотой (П-3–П-6) наблюдается полное разрушение ЖК-фазы с ростом концентрации наночастиц. Описанные особенности фазового состояния нанокомпозитов определяются взаимодействием карбоксильных, а также нитрильных групп ЖК-полимера с поверхностью наночастиц. Увеличение содержания наночастиц серебра приводит к росту проводимости композитов на два порядка, а также повышению их диэлектрической проницаемости.

Авторы выражают признательность С.С. Абрамчуку за проведение ПЭМ-исследований на базе центра коллективного пользования МГУ “Процессирующая электронная микроскопия” (<http://tem.genebee.msu.ru/>), Е.В. Матухиной – за рентгеновские исследования полимеров, F. Kremer – за содействие в проведении диэлектрических измерений, Т.Е. Гроховской – за ДСК-анализ, Л.М. Ярышевой и С.Н. Чвалуну – за активное участие в обсуждении результатов настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. California, USA: Am. Sci. Publ., 2004.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ, 2003.
3. Нанотехнология. Направления в ближайшем десятилетии / Под ред. Роко М.К., Уильямса Р.С., Аливасатоса П. М: Мир, 2002.
4. Нанофинансирование нанотехнологий в России. <http://perst.issph.kiae.ru>. ПерсТ. 2004. Т. 11. Вып. 22.
5. Чвалун С.Н. // Природа. 2000. № 7. С. 22.
6. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
7. Израак Т.И., Бабкина О.В., Боронин А.И., Дребущак Т.Н., Стадниченко А.И., Мокроусов Г.М. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 6. С. 788.
8. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 10868.
9. Kanayama N., Tsutsumi O., Kanazawa A., Ikeda I. // Chem. Commun. 2001. P. 2640.
10. Cseh L., Mehl G. // 20 Int. Liquid Crystalline Conference. Ljubljana, Slovenia, 2004. Col-P056.
11. Southward R.E., Stoakley D.M. // Progress in Organic Coatings. 2001. V. 41. № 1–3. P. 99.
12. Nazem N., Taylor L.T., Rubira A.F. // J. Supercritical Fluids. 2002. V. 23. № 1. P. 43.
13. Plate N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. Macromolecular Reaction. Guildford: Wiley, 1995.
14. Zhukov S., Borisova T., Barmatov E., Barmatova M., Shibaev V., Stuhn B., Kremer F., Pissis P. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 11. P. 3615.
15. Barmatov E.B., Barmatova M.V., Kremer F., Shibaev V.P. // Macromol. Chem. Phys. 2000 V. 201. № 17. P. 2597.
16. Ериков Б.Г. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. 65. № 3. С. 20.
17. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976.
18. Костромин С.Г., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 11–12. С. 1854.
19. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1997. V. 22. P. 447.
20. Shibaev V.P., Barmatov E.B., Barmatova M.V. // Colloid Polym. Sci. 1998. V. 276. P. 662.
21. Барматова М.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000.
22. Медведев А.В., Михайлапов И.П., Козловский И.П., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 8. С. 1507.
23. Kaneko T., Yamaoka K., Gong J.P., Osada Y. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 412.
24. Mihara T., Kokubun T., Koide N. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 330. P. 235.

25. Han H.S., Kim C.H., Kim K. // Appl. Spectrosc. 1998. V. 52. P. 1047.
26. Lee M.W., Kim M.S., Kim K. // J. Mol. Struct. 1997. V. 93. P. 415.
27. Wang W., Chen X., Efrima S. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 7843.
28. Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 12. С. 2171.
29. Барматов Е.Б., Пебалк Д.А., Барматова М.В., Никонорова Н.А., Grande S., Kremer F. // Тез. докл. III Всероссийской Каргинской конференции. М.: МГУ, 2004.

The Effect of Silver Nanoparticles on the Phase State of Comb-Shaped Liquid Crystalline Polymers with Cyanobiphenyl Mesogenic Groups

E. B. Barmatov^a, A. S. Medvedev^a, D. A. Pebalk^a, M. V. Barmatova^a, N. A. Nikonorova^b, S. B. Zezin^a, and V. P. Shibaev^a

^a Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

^b Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—New approach is proposed for the preparation of a new class of hybrid polymer systems based on comb-shaped LC polymers with cyanobiphenyl mesogenic groups and silver nanoparticles with dimensions ranging from 5 to 54 nm. Correlation between copolymer composition and dimensions of the formed nanoparticles is established. As the concentration of nanoparticles in LC copolymer is increased, the resultant glass transition temperature increases, and the temperature interval of the existence of LC phase is reduced. This behavior is related to the adsorption of cyanobiphenyl and carboxylic polymer groups on the surface of silver nanoparticles. In this case, the conductivity and dielectric permittivity of the composites are also increased.