

УДК 541.64:539.2

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ CdS НАНОКОМПОЗИТЫ, ОБРАЗУЮЩИЕ ХИРАЛЬНУЮ НЕМАТИЧЕСКУЮ ФАЗУ¹

© 2007 г. Е. Б. Барматов*, Д. А. Пебалк**, М. В. Барматова***

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

**LG Chem Ltd

123610 Москва, Краснопресненская наб., 12

***Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 17.05.2006 г.

Принята в печать 03.08.2006 г.

Разработан подход к созданию жидкокристаллических полимерных нанокомпозитов, в которых соединяются уникальные свойства полимерных холестериков и квантовых точек CdS.

В последние годы в физикохимии полимеров развивается новое направление, связанное с получением и исследованием интересного класса гибридных полимерных материалов – полимерных ЖК-нанокомпозитов. В литературе имеется несколько публикаций, посвященных получению термотропных полимерных ЖК-материалов, содержащих наночастицы серебра [1–3], CdSe [4] или CdS [5]. Для ряда нанокомпозитов, различающихся химической природой мезогенных групп, установлены основные закономерности влияния наночастиц на характер упорядочения и температурный интервал стабильности мезофазы, диэлектрические и иные свойства композитов. Главным фактором, определяющим фазовое поведение нанокомпозитов, является взаимодействие полярных групп полимера с поверхностью наночастицы по механизму физической (силы Ван-дер-Ваальса, дипольные взаимодействия, слабые водородные связи) или химической адсорбции.

К настоящему времени детально изучены ЖК-нанокомпозиты, образующие ЖК-фазы двух видов – нематические [1–3, 5] и смектические [4, 5], а также описаны их основные физические характеристики (проводимость, диэлектрические свой-

ства и поведение в магнитном поле [3]). В то же время имеется существенный академический и практический интерес к созданию оптически активных нанокомпозитов, образующих хиральную нематическую N^* -фазу. В первую очередь это связано с необычными оптическими характеристиками полимерных холестериков, которым свойственно селективное отражение циркулярно-поляризованного света и гигантская оптическая активность, а также с возможностью сохранения надмолекулярной спиральной организации в полимерной матрице при охлаждении ниже температуры стеклования. С другой стороны, нанокомпозиты обладают уникальным комплексом оптических, в том числе нелинейно-оптических, и полупроводниковых свойств. Следовательно, получение нового класса композиционных материалов, объединяющих свойства полимерных холестериков и наночастиц представляет существенный интерес. Хиральные полимерные нанокомпозиты могут найти применение как активные среды для создания принципиально новых оптических элементов, включая светоизлучающие полупроводниковые диоды, органические лазеры, высокоэффективные светофильтры и т.д.

В настоящей работе мы ставили перед собой задачу получения полимерных ЖК-нанокомпозитов, в которых надмолекулярная геликоидальная структура холестериков формируется в присутствии полупроводниковых наночастиц CdS, а также исследование особенностей их фазового поведения и структуры.

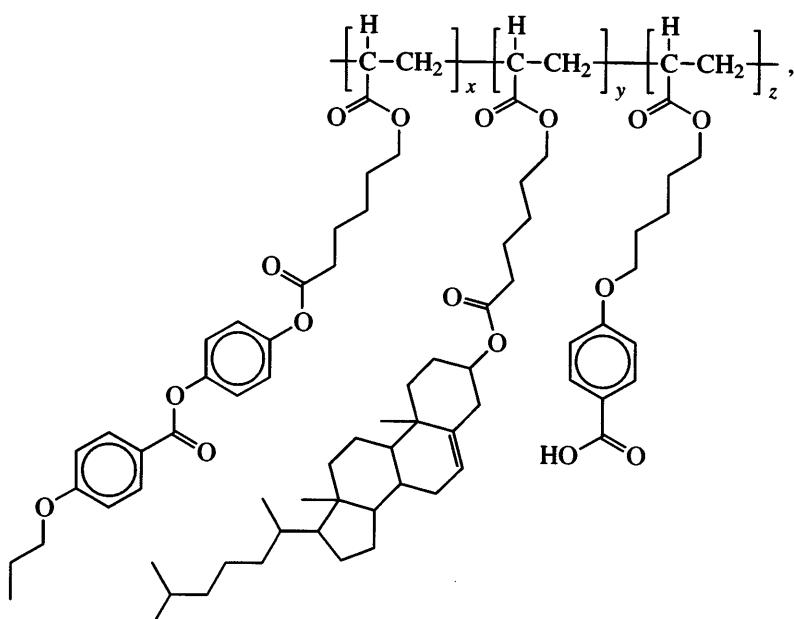
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32464).

E-mail: ebarmatov@moscow.oilfield.slb.com (Барматов Евгений Борисович).

Для синтеза ЖК-нанокомпозитов П- $\text{CdS}(f)^2$ использовали предложенный в наших предыдущих публикациях [5] подход, включающий три стадии. Первая стадия заключается в синтезе тройного функционализованного ЖК-полимера П, образующего хиральную нематическую фазу [6]. Это достигается введением в состав сополимера нематогенных звеньев (60 мол. %), а также оптически-активных групп холестерола (10 мол. %), ответственных за образование N^* -фазы. Кроме того, полимер содержит функциональные карбоксильные группы (30 мол. %), способные к участию в обменных реакциях с заменой протона на ионы метал-

лов. Полученный таким образом функционализованный ЖК-сополимер П на второй стадии применяли для синтеза ЖК-иономеров путем обменной реакции групп COOH с ацетатом кадмия [6, 7]. Заключительный этап синтеза нанокомпозитов состоит в проведении реакции между металло содержащими группами иономера П- $\text{Cd}(f)^3$ и газообразным сероводородом [5], в результате чего в полимерной матрице формируются наночастицы CdS.

Химическая структура функционализованного ЖК-сополимера П представлена ниже.



где $x = 60$ мол. %, $y = 10$ мол. %, $z = 30$ мол. %. Его молекулярно-массовые характеристики следующие: $M_w = 9800$, $M_w/M_n = 1.4$. Полимер П образует холестерическую мезофазу с температурой прозрачности, равной 102°C , а его синтез описан в работе [6].

На образование наночастиц CdS сферической формы указывают данные просвечивающей электронной микроскопии. Размеры кристаллитов, рассчитанные по ширине дифракционного пика $2\theta = 44.1^\circ$ с учетом поправки на уширение линий по формуле Дебая–Шерера, составили 3–5 нм. Размер наночастиц CdS практически не зависит от состава композитов и не изменяется в ходе термообработки композита при 100 – 110°C ,

что соответствует области изотропного расплава. Стабилизация размеров наночастиц является результатом физической адсорбции макромолекул полимера на поверхности наночастиц CdS [4, 5] и образования “защитной” органической оболочки, которая препятствует их дальнейшей агломерации.

Все синтезированные иономеры и нанокомпозиты образуют хиральную нематическую фазу. Это подтверждается исследованием их оптических свойств, а также данными ДСК и рентгеновского анализа. Холестерическая фаза имеет типичную текстуру в виде маслянистых бороздок, а на спектрах пропускания тонких пленок регистрируются пики селективного отражения света в ближней ИК-области (рис. 1). Темпера-

² В обозначении композита f – содержание наночастиц CdS, мол. %.

³ В обозначении иономера f – содержание ионов кадмия, мол. %.

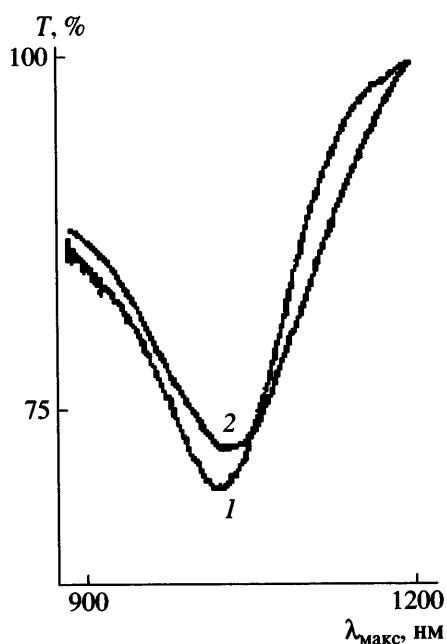


Рис. 1. Спектры пропускания ЖК-иономера $\Pi\text{-Cd}(2)$ (1) и нанокомпозита $\Pi\text{-CdS}(2)$ (2).

N^* -фазы, согласно данным ДСК, находится в интервале 1.1–1.4 Дж/г, а температура стеклования ЖК-нанокомпозитов и ЖК-иономеров составляет 15–20°C.

Видно, что увеличение содержания ионов кадмия сопровождается уменьшением температуры просветления ЖК-иономера (рис. 2). Обнаруженный характер влияния ионов переходных металлов на фазовое поведение иономеров хорошо согласуется с результатами, полученными в серии наших предыдущих работ [7]. Основная причина сокращения температурного интервала мезофазы заключается в фиксации невыгодных конформаций макромолекул вследствие ионной свивки полимерных цепей, способности атомов переходных металлов к координационному связыванию с мезогенными группами сополимера, а также образования устойчивых ионных агрегатов (мультиплетов).

Увеличение содержания наночастиц приводит к еще большему понижению температуры просветления. При этом для нанокомпозитов температура просветления оказывается более низкой, чем для ЖК-иономеров $\Pi\text{-Cd}$ одинакового состава. Эти данные являются дополнительным указанием на взаимодействие ЖК-полимера Π с поверхностью наночастиц. По-видимому, в результате подобного взаимодействия происходит фиксация конформаций макромолекул, не благоприятных для упорядочения мезогенных групп, формирующих ЖК-

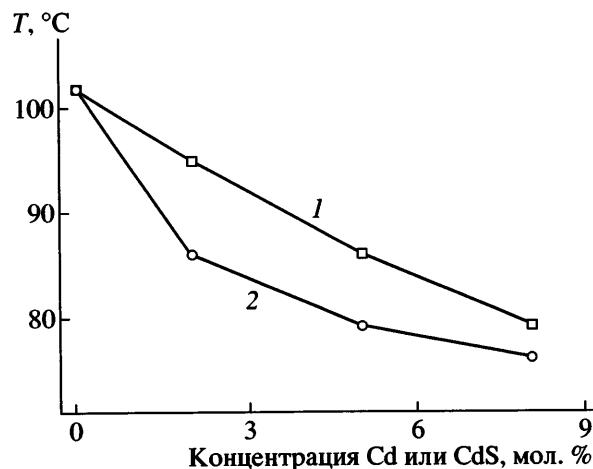


Рис. 2. Влияние концентрации ионов Cd (1) и наночастиц CdS на температуры просветления хиральной нематической фазы иономеров $\Pi\text{-Cd}$ (1) и нанокомпозитов $\Pi\text{-CdS}$ (2).

фазу, что вызывает сокращение температурного интервала ЖК-фазы нанокомпозитов.

Рассмотрим более детально оптические характеристики N^* -фазы исходного сополимера Π , иономеров и нанокомпозитов. Характерный вид спектра пропускания ЖК-иономера $\Pi\text{-Cd}$ (2) и нанокомпозита $\Pi\text{-CdS}$ (2) представлен на рис. 1. Отметим, что спектры были получены “на просвет”, и минимум пропускания соответствует максимуму селективного отражения циркулярно-поляризованного света с длиной волны λ_{\max} . Полуширина спектра для всех исследованных соединений составляет 80–100 нм, что характерно для полимерных холестериков. На рис. 3 приведены зависимости максимума длины селективного отражения от температуры для ЖК-сополимера Π , иономера $\Pi\text{-Cd}(2)$ и нанокомпозита $\Pi\text{-CdS}(2)$. Для ЖК-сополимера Π понижение температуры сопровождается сдвигом λ_{\max} в коротковолновую область спектра (на 45 нм), что свидетельствует о незначительной закрутке холестерической спирали. Подобное поведение типично для хиральных нематиков и вызвано увеличением параметра порядка с уменьшением температуры.

Рассмотрение оптических свойств ЖК-иономеров показывает, что при введении ионов кобальта в функционализованный ЖК-сополимер изменяются его оптические свойства. ЖК-иономеры являются монохромными – длина волны селективного отражения света λ_{\max} практически не зависит от температуры. Согласно выводам работы [6], это является следствием уникального надмолекулярного строения иономеров. Холестериче-

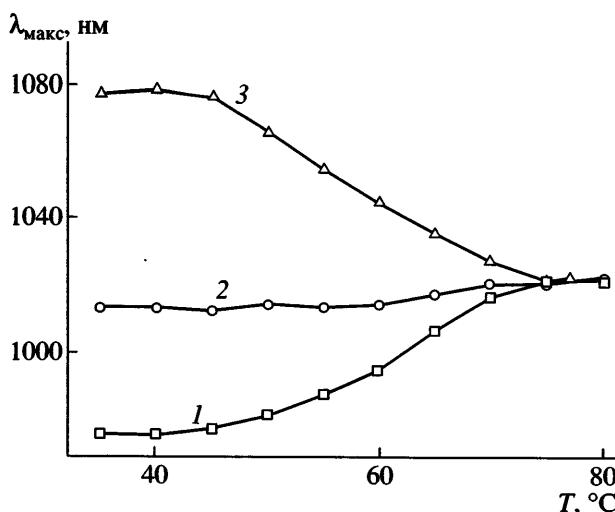


Рис. 3. Температурная зависимость $\lambda_{\text{макс}}$ для ЖК-сополимера П (1), иономера П-Cd (2) и нанокомпозита П-CdS(2) (3).

ская спираль в иономерах зафиксирована физической сеткой, образованной с участием ионных агрегатов, которая по степени фиксации полимерных цепей в узлах сетки не уступает ковалентной (химической) сшивке. Поэтому изменение температуры не может существенно влиять на геликоидальную организацию холестериков.

Для хиральных ЖК-нанокомпозитов П-Cd понижение температуры приводит к раскрутке холестерической спирали, что проявляется в заметном росте $\lambda_{\text{макс}}$. Данная закономерность могла бы быть объяснена появлением флуктуаций смектического порядка при приближении к переходу N^*-SmA . Однако, согласно структурным данным, ЖК-нанокомпозиты образуют только N^* -фазу. Следовательно, обнаруженный рост $\lambda_{\text{макс}}$ вызван другими причинами, анализ которых составляет предмет нашей дальнейшей работы.

Характерная особенность квантовых частиц – возникновение полосы люминесценции под действием оптического облучения. Исследование спектров люминесценции ЖК-нанокомпозитов П-CdS показало, что при длине волны возбуждения 420 нм максимум эмиссии составляет 530 ± 5 нм и не зависит от состава нанокомпозитов.

Таким образом, в настоящей работе разработан подход к созданию нового класса функциональных полимерных материалов, в которых соединяются уникальные свойства полимерных холестериков и квантовых точек CdS. Это открывает широкие возможности использования полимерных нанокомпозитов для создания полупроводниковых светоиспускающих диодов, органических лазеров и светофильтров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V. // Langmuir. 2004. V. 20. № 25. P. 10868.
2. Барматов Е.Б., Медведев А.С., Пебалк Д.А., Барматова М.В., Никонорова Н.А., Зезин С.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1045.
3. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V. // Liq. Cryst. 2006. V. 23. № 9. P. 1059.
4. Шандрюк Г.А., Ребров А.В., Васильев Р.Б., Дорофеев С.Г., Мерекалов А.С., Гаськов А.М., Тальрозе Р.В. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1879.
5. Медведев А.С. Дипломная работа. М.: МГУ, 2005.
6. Barmatov E.B., Barmatova M.V., Moon Bong-Seok, Park Jae-Geun // Macromolecules. 2004. V. 37. № 15. P. 5490.
7. Пебалк Д.А., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 610.

New Polymer Liquid-Crystalline CdS Nanocomposites Forming a Chiral Nematic Phase

E. B. Barmatov^a, D. A. Pebalk^b, and M. V. Barmatova^c

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

^b LG Chem Ltd.,
Krasnopresnenskaya nab. 12, Moscow, 123610 Russia

^c Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Novosibirsk, Russia

e-mail: ebarmatov@moscow.oilfield.slb.com

Abstract—A new approach has been developed for the design of liquid-crystalline polymer nanocomposites combining the unique properties of polymer cholesterics and quantum points of CdS.