

УДК 541.64:539.199

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ КАПСУЛИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

© 2011 г. С. В. Костромин, С. В. Бронников, В. В. Зувев

Учреждение Российской академии наук

Институт высокомолекулярных соединений РАН

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 08.10.2010 г.

Принята в печать 01.12.2010 г.

Методом оптической поляризационной микроскопии изучена кинетика фазового разделения при охлаждении расплава смесей нематического низкомолекулярного жидкого кристалла и жидкокристаллического полимера с целью получения капсулированных полимерами жидких кристаллов. Статистическое распределение размера капель низкомолекулярного жидкого кристалла описано в рамках равновесной термодинамики необратимых процессов. В случае нематического полимерного компонента смеси анализ временных зависимостей среднего диаметра капель низкомолекулярного жидкого кристалла позволил обнаружить две стадии кинетики их роста и количественно описать универсальным законом роста кластеров. В случае смектического полимерного компонента для количественного описания кинетики роста капель низкомолекулярного жидкого кристалла использовано уравнение Аврами.

ВВЕДЕНИЕ

Капсулированные полимерами жидкие кристаллы (КПЖК) являются перспективными композициями для широкого спектра оптоэлектронных устройств: от окон с меняющейся прозрачностью до гибких дисплеев неограниченного размера [1]. Однако широкому внедрению КПЖК в практику препятствует ряд нерешенных проблем, таких как недостаточная стабильность во времени, недостаточная контрастность и четкость изображения при углах зрения, отличных от фронтального, и т.д. В частности, последний недостаток обусловлен различием показателей преломления полимерной матрицы и капсулированного низкомолекулярного жидкого кристалла (НЖК) [2]. Эта проблема может быть решена при замене изотропного полимера на ЖК-матрицу [2, 3].

Фазовое разделение, обуславливающее создание КПЖК, может вызываться полимеризацией мономера в системе мономер–НЖК, выпариванием растворителя в системе полимер–НЖК, изменением температуры в системе полимер–НЖК [1]. Последний процесс с технической точки зрения наиболее удобен и легко контролируем.

Цель настоящей работы – изучение кинетики роста нематических капель НЖК в процессе фазового перехода изотропная жидкость–нематик в матрице ЖК-полимера различной жесткости (с

мезогенными группами либо в основной, либо в боковой цепи) и с различным типом ЖК-фаз (нематик или смектик) при охлаждении.

В качестве НЖК использовали жидкий кристалл Н-6 (гидрохинон-*бис*-гептилоксибензоат) и жидкий кристалл Н-13 (*n*-гексилоксибензойная кислота) (РЕАХИМ). ЖК-полимерами служили полиметакрилоилпентилокси-1-фенил-4-*n*-пропоксибензоат (Р1) [4] и поли-со-гекса/дека (1 : 1) метиленфумароил-*бис*-4-оксибензоат (Р2) [5]. Структура и свойства этих соединений представлены в таблице.

Для приготовления КПЖК рассчитанное количество НЖК и полимера растворяли в хлороформе, затем растворитель упаривали. Образец КПЖК помещали в измерительную ячейку с плоскопараллельными гранями (зазор – 10 мкм), нагревали со скоростью 10 град/мин до изотропного расплавленного состояния, выдерживали 10 мин, а затем охлаждали со скоростью 1 град/мин.

Процесс фазового разделения при охлаждении изотропного расплава КПЖК изучали с использованием цифрового фотоаппарата, подсоединенного к окуляру поляризационного оптического микроскопа “Voetius” с нагревательным столиком (ГДР). Статистический анализ размеров нематических капель НЖК выполняли с помощью компьютерной программы ImageTool 3.0 (Health Science Center, University of Texas, США). Аналитическое описание полученных гисто-

E-mail: zuev@hq.macro.ru (Зувев Вячеслав Викторович).

Структура и температуры фазовых переходов компонентов КПЖК

| Соединение | Структура | Фазовое поведение |
|------------|-----------|---|
| H6 | | <i>Cr</i> 120 <i>N</i> 195 <i>I</i> |
| H13 | | <i>Cr</i> 104 <i>N</i> 151 <i>I</i> |
| P1 | | <i>G</i> 45 <i>S</i> _A 116 <i>N</i> 120 <i>I</i> |
| P2 | | <i>Cr</i> 142 <i>S</i> _A 208 <i>I</i> |

Примечание. *Cr* – кристалл, *G* – стекло, *N* – нематик, *S*_A – смектик А, *I* – изотропный расплав.

грамм проводили с использованием модели обратимой агрегации.

В основе модели лежат принципы равновесной необратимой термодинамики, позволяющие получить статистическое распределение $h(s)$ агрегатов по размеру s в следующем виде [6, 7]:

$$h(s) = as^2 \exp\left(-\frac{s\Delta u_0}{kT}\right), \quad (1)$$

где a – нормировочный параметр, s – характеристический размер агрегатов, Δu_0 – энергия агрегации, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура. Уравнение (1) хорошо зарекомендовало себя, в частности, при изучении кинетики фазового разделения в ранее изученных ЖК-системах [8–12].

Выбрав в качестве s площадь капель нематической фазы на фотографиях, можно определить их среднее значение

$$\langle s \rangle = \frac{\int_0^{\infty} sh(s)ds}{\int_0^{\infty} h(s)ds} = \frac{3kT}{\Delta u_0}, \quad (2)$$

а затем средний диаметр

$$\langle d \rangle = 2\sqrt{\frac{\langle s \rangle}{\pi}} \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образование КПЖК обусловлено процессами фазового разделения и фазовых переходов в системе полимер–НЖК и, как следствие, контролируется термодинамикой этих процессов, в частности величиной парных взаимодействий НЖК–мономерное звено или параметром растворимости [13]. Понятно, что максимальная растворимость НЖК в полимере наблюдается тогда, когда параметры растворимости полимера и НЖК совпадают или максимально близки, что возможно в случае близости молекулярного строения НЖК и мономерного звена. При образовании КПЖК существует два концентрационных предела для НЖК. Если концентрация НЖК мала, при понижении температуры капли ЖК-фазы в КПЖК не образуются, так как НЖК полностью растворим в полимерной матрице, и фазовое разделение не происходит. В области оптимальных для образования КПЖК концентраций с увеличением доли НЖК растет плотность и величина ЖК-доменов. Однако существует верхний концентрационный предел, по достижении которого образуется непрерывная ЖК-фаза вместо необходимой для структуры КПЖ, а именно ЖК-капли, разделенные полимерной стенкой [1].

При использовании H6 в качестве НЖК близость его структуры и структуры мезогенных фрагментов обоих полимеров приводит к тому, что при всех концентрациях наблюдается полная смешиваемость, и фазового разделения не наблюдается (рис. 1). Следовательно, для формирования КПЖК в широком концентрационном диапазоне необходимо, чтобы параметры раство-

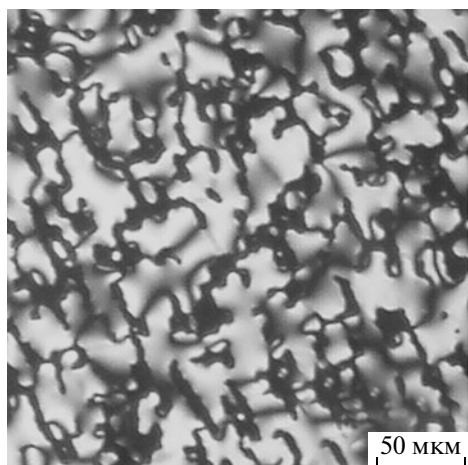


Рис. 1. Фрагмент микрофотографий КПЖК на основе Р2 и Н6 (50 мас. %), полученных в процессе фазового разделения изотропного расплава компонентов КПЖК через 1300 с момента начала охлаждения.

римости (а, следовательно, и структура) НЖК и полимера значительно различались. Это и предопределило выбор в качестве НЖК соединения Н13, которое, кроме всего прочего, способно к

формированию водородных связей, что вносит дополнительный вклад в разность межмолекулярных взаимодействий.

На рис. 2 представлены фотографии текстур, наблюдаемые при фазовом переходе изотропная жидкость—нематик для смесей Р1/Н13 и Р2/Н13 в процессе их охлаждения, а на рис. 3 в виде гистограмм приведены результаты статистической обработки микрофотографий образцов КПЖК и их описание в рамках модели обратимой агрегации. Как видно, нематические капли образуют единый статистический ансамбль. Аналитическое описание статистических распределений позволило определить средний размер капель, а также долю нематической фазы в каждый момент времени. Зависимость среднего диаметра нематических капель от времени охлаждения в образцах КПЖК с различным содержанием НЖК показана на рис. 4. Отметим, что процесс фазового разделения в чистом НЖК (т.е. в отсутствие полимерной матрицы) происходит гораздо быстрее — за 2–5 с [8].

Согласно общепринятым представлениям и нашим предыдущим исследованиям [8–12, 14], кинетика роста капель ЖК-фазы протекает в две

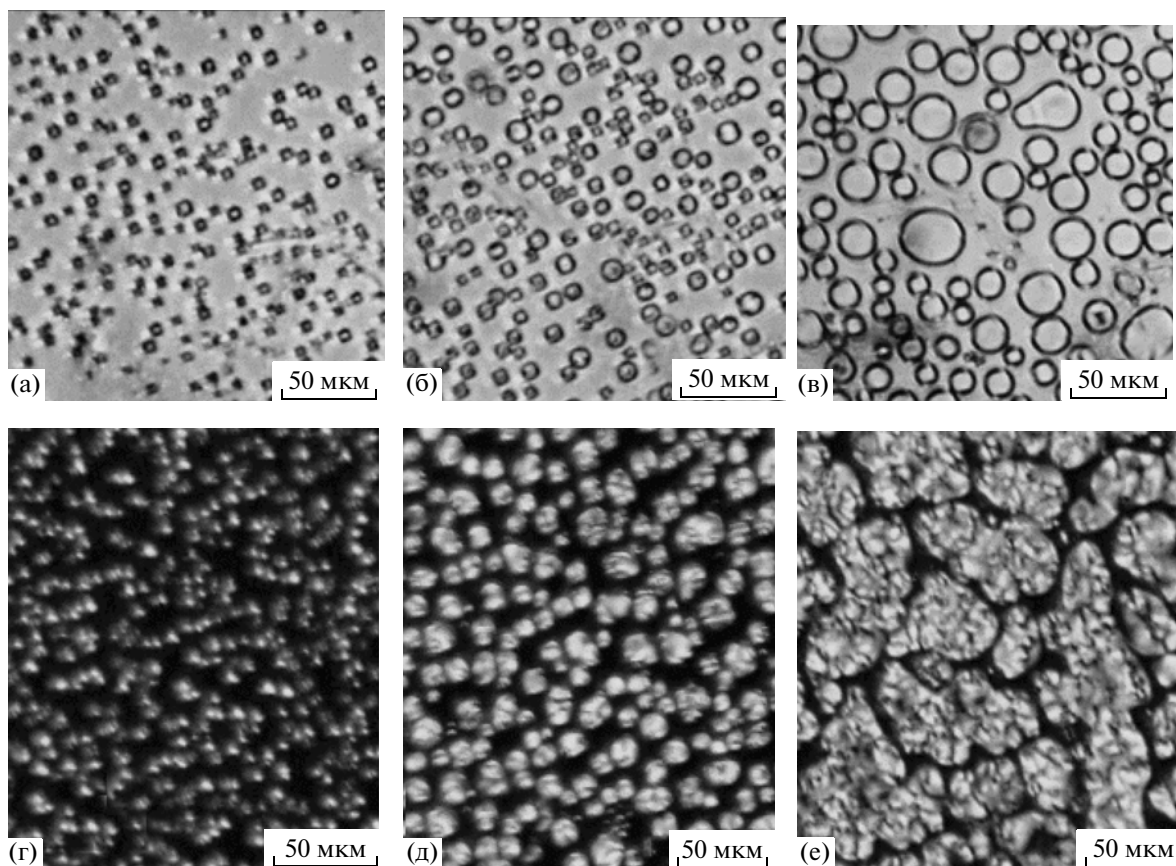


Рис. 2. Фрагменты микрофотографий КПЖК Р1-67 (а–в) и КПЖК Р2-50 (г–е), полученных в процессе охлаждения изотропного расплава через 89 (а), 277 (б), 810 (в), 300 (г), 750 (д) и 1300 с (е) с момента начала охлаждения.

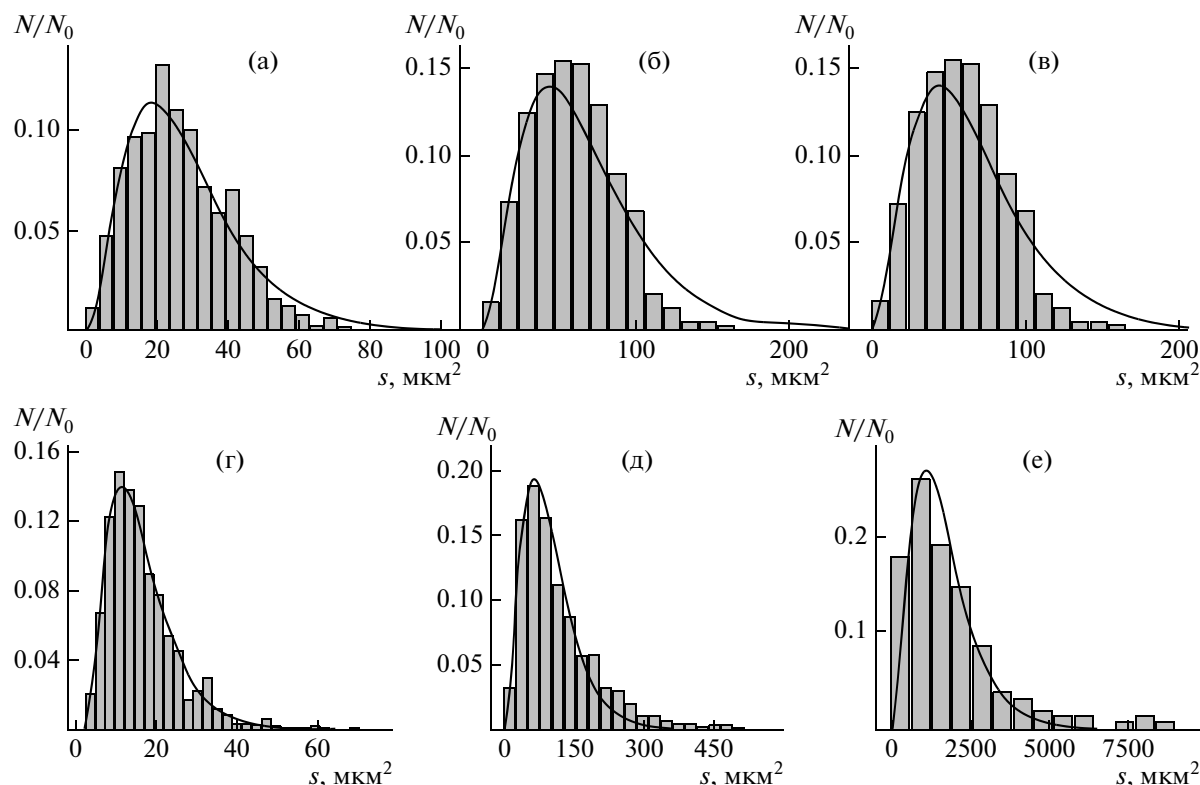


Рис. 3. Статистическое распределение размера нематических капель, представленных на рис. 2, и их аналитическое описание уравнением (1).

стадии: 1) зарождение и быстрый рост капель; 2) их коалесценция. Для исследованных систем также характерны обе стадии, однако по завершении второй стадии резко увеличивался размер ЖК-фазы с образованием “муаровой структуры” вследствие взаимопроникновения полимерного и низкомолекулярного совместимых компонентов. Подобные структуры наблюдали как экспериментально для смеси НЖК–ЖК-полимер с мезогенными группами в боковой цепи [3], так и при компьютерном моделировании при использовании совместимых ЖК-компонентов КПЖК, точнее, в случае, когда вместо ЖК-полимера рассматривалась анизотропная среда [15]. При компьютерном моделировании конечный размер элементов нематической фазы практически не зависел от соотношения компонентов. Однако в реальности кинетика формирования упорядоченной фазы зависит от соотношения компонентов: при повышении доли полимера вязкость системы увеличивается, и полимерная матрица накладывает большие кинетические ограничения на рост образующейся ЖК-фазы. В результате процесс фазового разделения замедляется, что особенно проявляется в случае “жесткой” полимерной матрицы [16]. Следует особо подчеркнуть, что все эти ранее проведенные исследования касались нематических (либо холестерических) систем. В то же

время наш анализ показывает, что поведение КПЖК с разными матрицами (P1 и P2) различно. Поэтому представленные на рис. 4 данные будут обсуждаться отдельно.

Для исследованных КПЖК будем использовать следующие обозначения: P1-X, где первый символ обозначает используемый полимер, а X – весовую долю НЖК компонента в КПЖК.

Как видно на рис. 4а, для КПЖК на основе P1 на кинетических кривых, как и для обычных НЖК, можно обнаружить две стадии роста размера нематических капель [6–10], т.е. “гибкая” матрица нематического ЖК-полимера P1 с мезогенными группами в боковой цепи не приводит к появлению каких-либо особенностей в процессе термически инициированного фазового разделения в КПЖК по сравнению с фазовым разделением при переходе изотропная жидкость–нематик в НЖК. Тем не менее для композиций P1-75 и P1-83 по окончании второй стадии может быть выделен дополнительный режим, связанный с возможным переходом нематик–смектик полимерной матрицы.

Для аналитического описания кинетики роста НМЖ в КПЖК на основе P1 использовали универсальный закон роста кластеров в виде [15]

$$\langle d \rangle = ct^n, \quad (4)$$

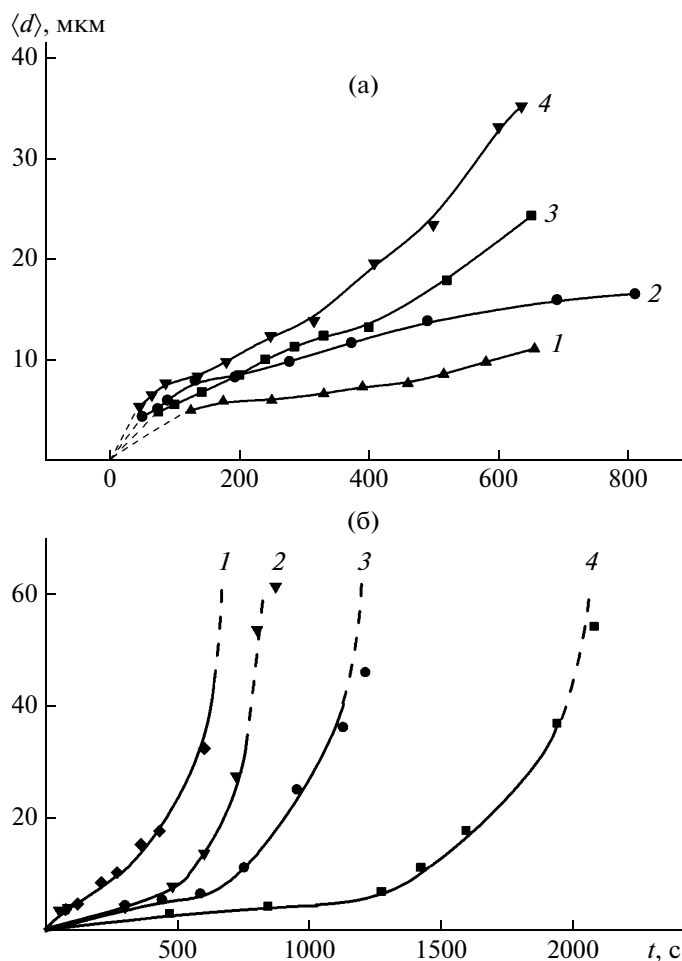


Рис. 4. Зависимость среднего диаметра капель НЖК от времени охлаждения для КПЖК P1-50 (1), P1-67 (2), P1-75 (3), P2-83 (4) (а) и P2-33 (1), P2-50 (2), P2-75 (3), P2-83 (4) (б).

который успешно применялся для всех исследованных ранее систем [8–12]. С этой целью экспериментальные результаты, приведенные на рис. 4а, были построены в логарифмических координатах (рис. 5). Действительно, в координатах $\ln d - \ln t$ для всех КПЖК на основе P1 наблюдаются линейные участки двух стадий кинетики роста НЖК: непродолжительной стадии зарождения и роста капель и стадии коалесценции, между которыми существует переходная область, причем на первой стадии $n \approx 1$, а на второй $n \approx 1/2$. Согласно теоретическим представлениям, $n \approx 1$ соответствует режиму глубокого охлаждения, а $n \approx 1/2$ – диффузионному механизму коалесценции [14].

Анализ рис. 4б для системы P2-Х также позволяет выделить две стадии термически инициированного фазового разделения. При этом существенно меняются кинетические зависимости. В результате оказывается невозможным описать их универсальным законом роста кластеров. Эту проблему удалось решить, применив стандартное уравнение Аврами [17]

$$Y(t) = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (5)$$

где Y – доля упорядоченной фазы, t – время, K и n – эмпирические константы. В координатах $\ln(-\ln(1 - Y(t))) - \ln t$ экспериментальная зависимость $Y(t)$ “выпрямляется” (рис. 6), что позволяет определить значение показателя степени n .

То, что мы применили уравнение Аврами к исследованной нами системе, не удивительно. Оно используется для описания процесса роста кристаллической фазы из расплава или раствора полимера, т.е. для процесса выделения упорядочен-

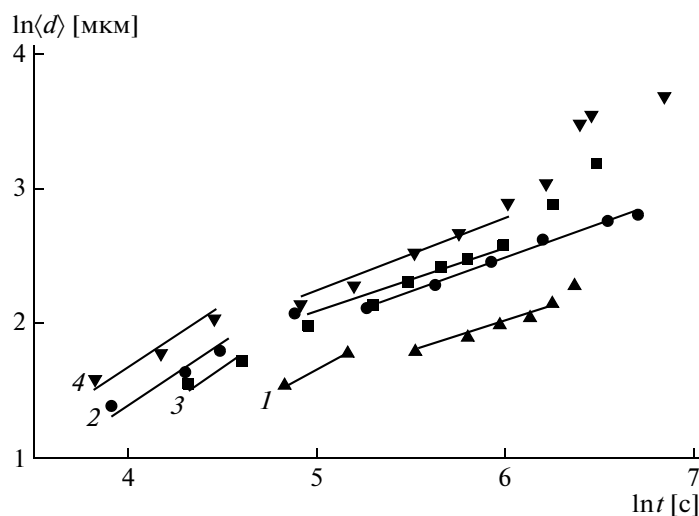


Рис. 5. Зависимость среднего диаметра капель НЖК от времени охлаждения для КПЖК P1-50 (1), P1-67 (2), P1-75 (3) и P2-83 (4) в логарифмических координатах.

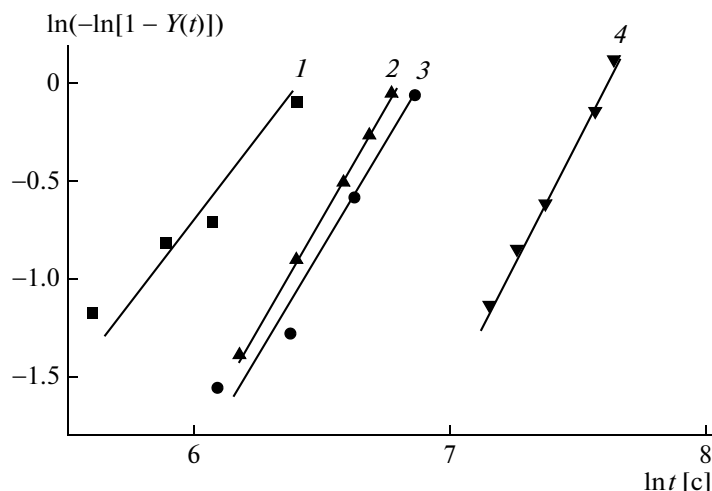


Рис. 6. Зависимость $\ln\{-\ln[1 - Y(t)]\}$ от логарифма времени охлаждения для P2-33 (1), P2-50 (2), P2-75 (3) и P2-83 (4). Y — количество НЖК, перешедшего в нематик.

ной фазы с размерностью больше двух из раствора (или расплава) полимера. Принципиально аналогичный процесс происходит и в изученной нами системе, так как упорядоченная фаза выделяется из полимерного расплава (раствора). Вообще успешное использование уравнения Аврамы для описания многих кинетических процессов связано с тем, что, как показал проведенный анализ, параметры K и n и время начала фазового превращения внутренне согласованы [17]. Из рис. 5 следует, что увеличение доли низкомолекулярного компонента в КПЖК приводит к повышению скорости роста ЖК-фазы в системе. Значение n для системы P2-X составило 2.2–2.5 в зависимости от доли НЖК. Согласно литературным данным [18], такие значения параметра n соответствуют диффузному механизму роста упорядоченной фазы при термически контролируемом зародышеобразовании.

В ЖК-системах фазовое разделение обусловлено соотношением энергий межфазного поверхностного взаимодействия и гидродинамического сжатия образующихся капель, что и определяет эволюцию микроструктуры [18]. Поэтому для количественного описания роста анизотропных образований в зависимости от их внутренней структуры и окружения необходимы различные уравнения. Действительно, для характеристики кинетики роста капель ЖК-полимера с мезогенными группами в боковой цепи при переходе изотропная жидкость—сметтик Hans и Zugenmaier применяли уравнение Аврамы [19], что было мотивировано близостью внутренней структуры сметических доменов и кристаллитов в полимере. Это не может быть обусловлено высокой вязкостью полимерного расплава, так как кинетика роста капель ЖК-полимера с мезогенными груп-

пами в основной цепи при переходе изотропная жидкость—холестерик успешно описывается универсальным законом роста кластеров [9], а вязкость расплава для линейного ЖК-полимера всегда много выше таковой для ЖК-полимера с мезогенными группами в боковой цепи независимо от типа мезофазы. Для системы Н13/P2 полимерная матрица проявляет сметический мезоморфизм [5]. Таким образом, отклонение от универсального закона роста кластеров наблюдается и для случая, когда рост нематических капель ограничен сметическим окружением. Следовательно, кинетику процесса определяет внешнее окружение, а не внутреннее строение растущих агрегатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994.
2. Drzaic P.S. Liquid Crystal Dispersion. Singapore: World Scientific, 1995.
3. Ahn W., Ha K., Kang S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2006. V. 458. № 1. P. 191.
4. Nikonorova N., Borisova T., Barmatov E., Pissis P., Diaz-Calleja R. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 15. P. 5784.
5. Древаль В.Е., Зуев В.В., Котова Е.В., Хохлов П.И., Валегова И.А., Антипов Е.М., Годовский Ю.К., Скороходов С.С., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 369.
6. Kilian H.G., Metzler R., Zink B. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 20. P. 8697.
7. Kilian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 17. P. 13575.
8. Зуев В.В., Костромин С.В., Бронников С.В. // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 12. С. 1945.

9. *Бронников С.В., Зуев В.В.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 1. С. 17.
10. *Костромин С.В., Бронников С.В., Зуев В.В.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 10. С. 1872.
11. *Зуев В.В., Костромин С.В., Бронников С.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 7. С. 1284.
12. *Bronnikov S., Kostromin S., Zuev V.V.* // Phase Trans. 2010. V. 83. № 4. P. 302.
13. *Chen L.G., Shanks R.* // Liq. Cryst. 2007. V. 34. № 12. P. 1349.
14. *Bray A.J.* // Adv. Phys. 2002. V. 51. № 2. P. 481.
15. *Abukhdeir N.M., Soule R., Rey A.D.* // Langmuir. 2008. V. 24. № 23. P. 13605.
16. *Bronnikov S., Nasonov A., Racles C., Cozan V.* // Soft Mater. 2008. V. 6. № 3. P. 119.
17. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.
18. *Jackson K.A.* Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transition in Materials. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
19. *Hans K., Zugenmaier P.* // Makromol. Chem. 1988. V. 198. № 5. P. 1189.