

УДК 532.783

А. М. Паршин, В. А. Гуняков, В. Я. Зырянов, В. Ф. Шабанов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕМАТИКОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ПОЛИМЕРА

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION OF NEMATICS WITH POLYMER SURFACE

Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН,
660036 Красноярск, Академгородок, д. 50. E-mail: parshin@iph.krasn.ru

Исследованы особенности формирования доменных структур нематических жидких кристаллов МББА и 5СБ на поверхности поликарбоната. Экспериментально установлено, что ориентация нематиков вызвана физико-химическим взаимодействием и зависит от структурной организации полимера, обусловленной типом растворителя и плотностью расположения полимерных цепей. В этих условиях рост доменов отражает процесс образования в цепях полимера зародышевых центров: молекулы ЖК формируют растущий домен, располагаясь радиально вокруг зародышевого центра, подобно тому, как это происходит при их взаимодействии с микроскопическими гранулами в коллоидных растворах.

Ключевые слова: жидкий кристалл, физико-химическое сцепление, полимерная цепь.

The features of the domain structure formation of MBBA and 5CB nematic liquid crystals on the polycarbonate surface are studied. It is established experimentally that the orientation of nematic liquid crystals is caused by physico-chemical interaction and depends on the structural organization of the polymer resulting from solvent type and density of the polymer chains. Under these conditions, the growth of domains reflects the formation of the nuclear centers in the polymer chains: the LC molecules form a growing domain, being located radially around the nuclear center in the same way as it occurs when they interact with microscopic granules of colloidal solutions.

Key words: liquid crystal, physico-chemical coupling, polymer chain.

Введение

Физико-химическое взаимодействие играет важную роль при ориентации жидких кристаллов (ЖК) на ограничивающих поверхностях. Еще в ранней работе [1] сообщалось, что наряду с механическими процессами, происходящими на натертых подложках, наблюдается ориентация молекул ЖК на органических примесях, осажденных на поверхность, и физико-химическое сцепление с их молекулами. Позднее, в эксперименте на адсорбированных монослоях цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) на стеклянные поверхности было показано, что гомеотропная и планарная ориентации нематического ЖК обусловлены поверхностной плотностью и структурой монослоев ЦТАБ, что доказывает существование механизма физико-химического сцепления [2]. Физико-химическое сцепление имеет место при контакте ЖК с полимерными поверх-

ностями [3]. Так, при исследовании взаимодействия ЖК с натертыми полимерными пленками в работе [4] было установлено, что в процессе натирания происходит ориентация молекулярных цепей полимерного покрытия посредством локализованного плавления, ответственного за упорядочение ЖК на поверхности. Последующее исследование показало, что натирание вызывает вытягивание полимерных цепей, которые обеспечивают упорядочение нематических и смектических ЖК [5]. При этом формирование ориентирующего слоя ЖК из изотропной фазы зависит от кристалличности полимера, сопровождается многочисленными дефектами и происходит аналогично эпитаксиальному росту твердых кристаллов. Привлечение механизма пластической деформации ЖК с полимерной поверхностью в работе [6] позволило объяснить поверхностный эффект памяти, который заключается в том, что первоначально планарный слой ЖК без заданного направления ориентации на полимерной поверхности становится анизотропным при ориентационном воздействии упорядоченного слоя ЖК. Позднее, при исследовании ориентации нематического ЖК на полимерной пленке из поливинилового спирта (ПВС), при охлаждении его из изотропной фазы в магнитном поле, появилась гипотеза, что эффект поверхностной памяти вызывается адсорбцией и десорбцией молекул нематика на поверхности полимера [7]. Согласно данной гипотезе, адсорбированные молекулы первого моно слоя ЖК адаптируются к полимерной структуре и фиксируются на поверхности под определенным углом, который зависит от локальной ориентации цепей полимера. В дальнейшем механизм адсорбции/десорбции подтвердился при исследовании релаксации нематика на поверхности полимера в магнитном поле и был развит с учетом эластично-упругого поведения полимерных фрагментов при изменении ориентации ЖК [8]. Недавно эффект памяти наблюдался в нематике, ориентированном на поверхности полимерной пленки, приготовленной из раствора при испарении растворителя, в магнитном поле [9]. Методика, описанная в цитируемой работе, выгодно отличается от методик, используемых ранее, так как дает возможность исследовать ориентацию ЖК на поверхности полимера вдали от температуры фазового перехода нематик – изотропная жидкость (НИ). Данное обстоятельство позволяет исключить из рассмотрения тепловые флуктуации молекул ЖК и полимера, а также исследовать взаимодействие ЖК – поверхность в условиях далеко отстоящих друг от друга полимерных звеньев в разбавленном растворе. Следуя этой методике, при исследовании ориентации нематиков на поверхности пленки поликарбоната, полученной из раствора дихлорметана или хлороформа, были обнаружены доменные структуры, формирующиеся в процессе роста [10].

В данной работе изучены причины возникновения доменных структур в нематических ЖК на пленке поликарбоната. Исследованы особенности физико-химического взаимодействия ЖК с полимерной поверхностью. Обнаружена взаимосвязь упорядочения ЖК со структурными превращениями в полимере.

Особенности формирования доменных структур ЖК на поверхности полимера

Как описано в работе [10], на поверхности пленки поликарбоната (ПК), полученной из разбавленных растворов гранул полимера в дихлорметане (CH_2Cl_2) или хлороформе (CHCl_3), в нематиках 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилин (МБА) и 4-н-пентил-4'-цианобифенил (5ЦБ) проявляется начальная нитевидная текстура (или шпирен-текстура). На фоне данных текстур, в процессе роста, в течение времени, зависящего от времени выдержки пленки до нанесения на нее ЖК, формируются домены. Вырастая до конечных размеров (~170 мкм), домены образуют «полигональную нематиче-

скую» текстуру (рис. 1, *a*). Домены имеют точечные дефекты, из которых исходят линии дисклинаций, почти прямые и близкие к диаметрам доменов. Если гранулы ПК растворять в пиридине (C_5H_5N), то в нематиках можно наблюдать текстуру с доменами без точечных и линейных дефектов (рис. 1, *b*).

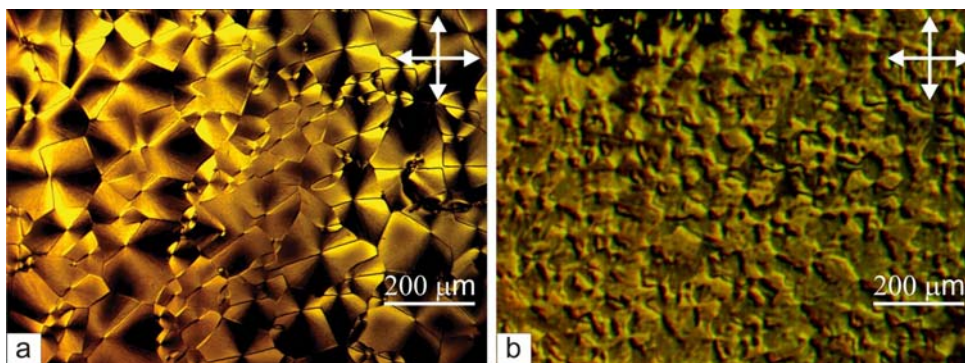


Рис. 1. Микрофотографии доменных текстур ЖК, полученных на поверхности полимера:
a – 5ЦБ через 15 мин на пленке, полученной из раствора ПК в дихлорметане;
b – МББА через 1 мин. на пленке, полученной из раствора ПК в пиридине.
Направления поляризаторов показаны стрелками

Исследования, проведенные в [2], показали, что возникновение доменов на границе ЖК – полимер не является следствием изгибного искажения самого нематического слоя. Зависимость времени роста доменов от выдержки полимерной пленки до нанесения на нее ЖК, а также различие вида доменов от типа растворителя говорит о том, что растворитель играет важную роль в формировании ЖК – текстуры. Можно предположить, что растворитель остается в объеме полимерной пленки, поверхностный слой которой препятствует его испарению. Действительно, в исследуемых пленках полимеров существует поверхностный слой, который отличается по химическому строению от объема [11]. Наличие данного слоя может привести к потенциальному барьеру, который будет препятствовать выходу растворителя наружу.

В процессе промышленного производства ПК высушивается при температуре $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в виде гранул, из которых растворитель полностью удален [12]. Если нанести ЖК на срез гранулы, то рост доменов не наблюдается, а возникает нитевидная текстура, которая остается стабильной в течение неограниченного времени (рис. 2, *a*). Чтобы исследовать влияние растворителя на текстурообразование, пленка ПК, полученная из раствора, высушивалась в печи при температуре $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин. При нанесении ЖК на поверхность такой пленки первоначально также возникала нитевидная текстура, а спустя несколько часов формировались текстуры с перепутанными нитями (рис. 2, *b, c*) или «гранулообразные» (рис. 2, *d*) в зависимости от типа используемого растворителя. Данные текстуры существенно отличаются от текстур, изображенных на рис. 1. Увеличение времени высушивания полимерной пленки вновь приводит к формированию нитевидной текстуры. Напротив, снижение температуры ведет к возникновению «полигональной нематической» текстуры.

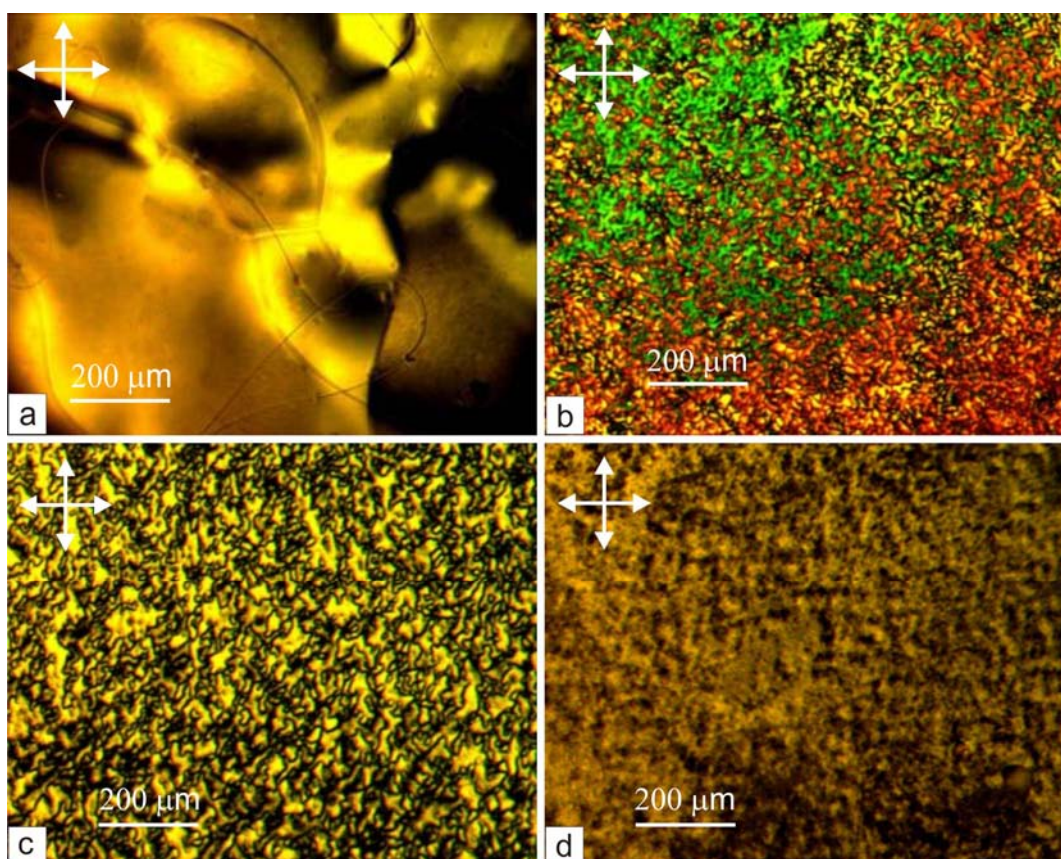


Рис. 2. Микрофотографии текстур, полученных на поверхности полимера: а – МББА на срезе гранулы ПК; б – 5ЦБ через 4 часа на пленке, полученной из раствора ПК в дихлорметане, высушенной при температуре $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин; с – 5ЦБ через 4 часа на пленке, полученной из раствора ПК в хлороформе, высушенной при температуре $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин; д – МББА через 4 часа на пленке, полученной из раствора ПК в пиридине, высушенной при температуре $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин. Направления поляризаторов показаны стрелками

Наблюдаемые на рис. 2 текстуры могут быть связаны с особенностями структурной организации полимерной пленки на границе раздела фаз [13]. По-видимому, нитевидная текстура, соответствующая малому содержанию растворителя, визуализирует структуру полимера, приведенную на рис. 3, а.

Текстура с перепутанными нитями соответствующая полуразбавленному раствору, визуализирует структуру полимера, приведенную на рис. 3, б. «Гранулообразная» и «полигональная нематическая» текстуры, соответствующие разбавленному раствору, приведены на рис. 3, с и д, соответственно.

Одной из возможных причин возникновения доменов и дисклинаций в ЖК на поверхностях исследуемых полимеров, которую необходимо было проверить, является наличие механических дефектов (трещин, выступов, впадин и др.). Дефекты могли возникнуть в результате деформации под действием поверхностного натяжения, появляющегося в результате диффузии свободного объема при испарении растворителя [11].

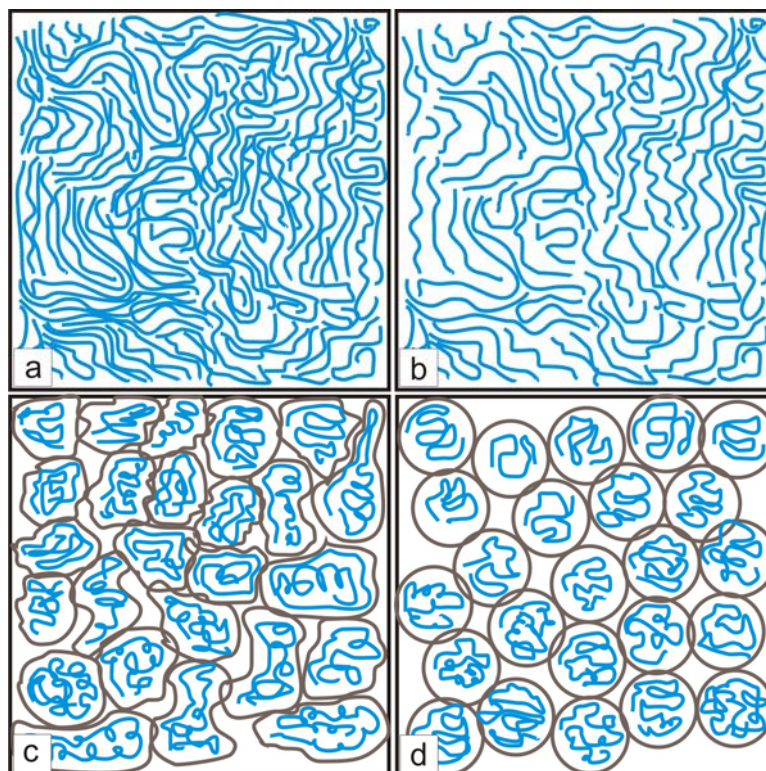


Рис. 3. Схематичное изображение поверхностной структуры полимера:
a – концентрированный раствор; *b* – полуразбавленный раствор;
c – разбавленный раствор с рыхлыми клубками;
d – разбавленный раствор со сжатыми клубками

С целью проверки данного предположения, текстурированный слой ЖК на образце, представленном на рис. 1, *a*, удалялся этиловым спиртом, который не растворял полимер. Поверхность полимера в поляризационный микроскоп выглядела так же, как и перед нанесением нематика, без каких либо дефектов (рис. 4, *a*).

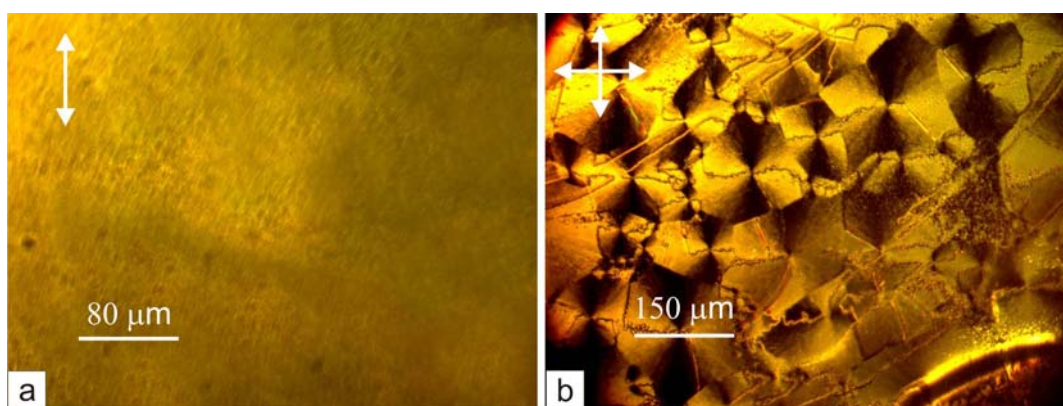


Рис. 4. Микрофотографии:
a – поверхности пленки, полученной из раствора ПК в дихлорметане после удаления структурированного слоя МББА этиловым спиртом; *b* – текстура МББА, осажденного на пленку ПК, приведенную на фото *a*

В то же время, при повторном нанесении ЖК на промытую поверхность полимера, «полигональная нематическая» текстура немедленно возникала вновь практически в первоначальном виде (рис. 4, *b*). Сохранение текстуры говорит о том, что молекулы ЖК модифицируют поверхность полимера, после чего она обладает памятью структурного упорядочения.

Следует обратить особое внимание на линии дисклинации, наблюдаемые в пределах каждого домена до и после удаления ЖК. Из рис. 4, *b* видно, что после повторного нанесения ЖК линии также проходят через центры доменов, но в отличие от рис. 1, *a* уже не вытянуты, а представляют собой зигзагообразные кривые, которые могут значительно отклоняться от диаметров доменов. В связи с этим можно предположить, что данные линии связаны с расположением полимерных цепей.

Причины возникновения доменов ЖК на поверхности полимера

Совокупность полученных результатов позволяют допустить следующую последовательность доменообразования. В процессе экстрагирования ЖК вытягивает из объема к поверхности полимерной пленки молекулы растворителя, как переходного материала [14]. Такой процесс весьма вероятен, поскольку используемые растворители и нематики интенсивно притягиваются друг к другу силами экстракции. Так, дихлорметан эффективно экстрагирует ЖК из капель, эмульгированных в полимерной матрице [15]. В нашем эксперименте потенциал поверхностного слоя полимера препятствует дальнейшему диффузионному движению молекул растворителя в слой нематика, поэтому они концентрируются вблизи границы раздела ЖК – полимер. Избыток растворителя в поверхностном слое вызывает набухание полимера. ЖК, в присутствии полярных растворителей, таких как дихлорметан и хлороформ, имеющих высокую энергию взаимодействия с ПК $E_{пр}$ [16], визуализируют полимерную структуру с перепутанными нитями (рис. 2, *b, c*). В то же время, пиридин с более низкой $E_{пр}$ способствует образованию на поверхности ПК рыхлой «гранулообразной» структуры, визуализируемой ЖК (рис. 2, *d*). С уменьшением концентрации полимера его поверхность стремится перейти к разбавленному раствору [13] (рис. 3, *c, d*), структура которого также зависит от типа растворителя. Можно предположить, что в ПК, растворенном в пиридине, энергия притяжения полимерных звеньев $E_{пп}$ низка. Если $E_{пп} < kT$, где k – константа Больцмана, T – температура, то на поверхности полимера могут формироваться набухшие рыхлые клубки макромолекул неправильной формы [17] (рис. 3, *c*). Можно ожидать, что в ПК, растворенном в дихлорметане или хлороформе энергия $E_{пп}$ высока. Если $E_{пп} > kT$, клубки стремятся сжаться в сферы определенных размеров [17] (рис. 3, *d*). В обоих случаях ЖК взаимодействует с поверхностью клубка и модифицирует ее, оставляя на ней «отпечаток» своего молекулярного упорядочения. Из кинетики доменообразования, представленной на рис. 5, видно, что формирование клубков в ПК происходит не сразу, а с течением времени, зависящим от концентрации полимерного раствора. Зависимость на рис. 5 имеет тот же вид, что и кинетика неограниченного набухания линейных полимеров с высокой молекулярной массой и сильным межмолекулярным взаимодействием [18].

Процесс набухания сопровождается процессом независимого образования в цепях полимера зародышей глобулярной фазы, которые растут до шарообразной глобулы [17]. ЖК взаимодействует с зародышем как с микроскопической гранулой, и его молекулы радиально располагаются вокруг растущего центра [19], т. е. ведут себя подобно коллоидным частицам, взвешенным в объеме нематической матрицы, к которым притягиваются молекулы ЖК [20].

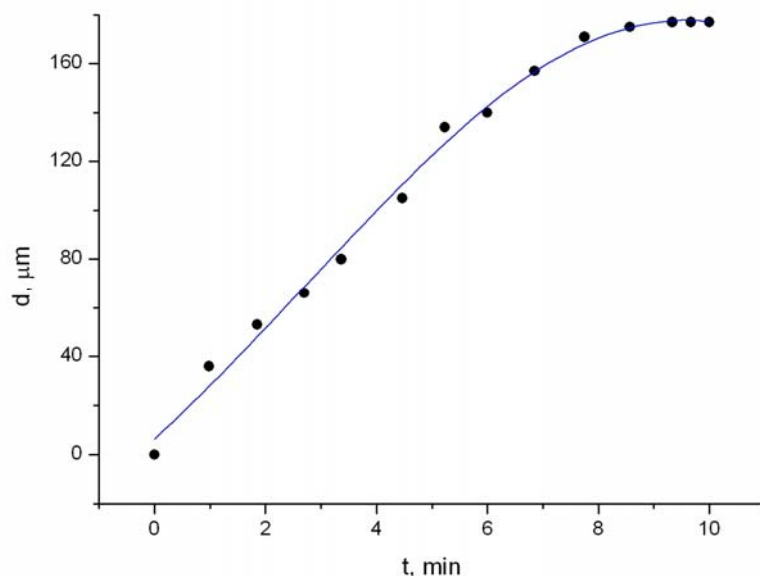


Рис. 5. Зависимость диаметра растущего домена МББА, нанесенного через 1 мин на пленку ПК, растворенного в дихлорметане, от времени при температуре 23 °С (точки). Сплошная линия – интерполяция

Однако в отличие от коллоидных частиц гранулы прикреплены к поверхности, стабилизируя радиальное распределение поля директора. Поэтому сформированные в процессе роста гранул нематические домены устойчивы и не взаимодействуют между собой. Как следует из рис. 5, домены вырастают до определенного размера (~ 170 мкм).

Поскольку размеры доменов зависят от химического строения полимера, с целью идентификации структуры регистрировались спектры инфракрасного поглощения ПК, используемого в эксперименте (рис. 6). Полимерные пленки наносились на подложку фтористого кальция CaF_2 , прозрачного в инфракрасной области спектра до 1000 см^{-1} . Пики спектра ПК в области волновых чисел 3000 см^{-1} соответствуют наличию колебаний CH_3 группы в мономере, а в области $800 - 1800 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о наличии C=O , C-O , C-O-C групп на его концах [21].

Воспользовавшись уравнением Штокмайера – Фиксмана $(R_k^2/M_k)^{1/2} = (9,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$ [22], где M_k – молекулярный вес полимера, можно оценить размеры R_k полимерного клубка ПК в разбавленном растворе. Приняв среднее значение $M_k = 4 \cdot 10^4$ мкм [23] для ПК со структурной формулой, представленной на вставке рис. 6, получим $R_k \approx 184$ мкм. Расчетное среднее значение радиуса идеального клубка близко к среднему значению радиуса домена $R_d \approx 170$ мкм в ансамбле, представленном на рис. 1, а.

Следует отметить, что поликарбонаты имеют тенденцию к кристаллизации, которая зависит от их химического строения [12, 24]. В ПК при медленном испарении растворителя из раствора, в результате увеличения подвижности полимерных макромолекул, могут формироваться кристаллические структуры: пачки, фибриллы [25], сферолиты [26].

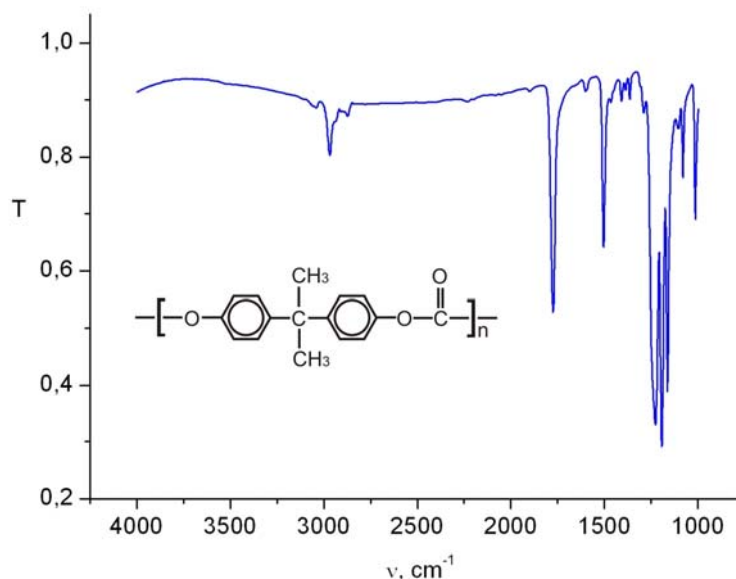


Рис. 6. Спектр ИК пропускания тонкой пленки и структурная формула ПК.
 Форма образца: бесцветные гранулы; пробоподготовка для ИК: пленка,
 высушенная из раствора дихлорметана, нанесена на подложку из CaF_2

Однако пачки и фибриллы содержат обычно $10 \div 50$ полимерных цепей и плотную молекулярную упаковку. Поэтому макромолекулы в таких структурах не могут взаимодействовать раздельно с молекулами ЖК и вызывать ориентационное упорядочение. Сферолиты могут наблюдаться в поляризационный микроскоп в скрещенных поляризаторах [27]. Тем не менее, при рассмотрении в поляризованном свете пленки ПК после удаления с нее структурированного слоя ЖК (рис. 4, а), всегда наблюдалась картина оптически пустого темного поля. Следовательно, в нашем эксперименте кристаллическая полимерная структура не возникала.

Заключение

Таким образом, ориентация нематиков на поверхности ПК обусловлена физико-химическим взаимодействием и зависит от структурной организации полимера, обусловленной типом растворителя и плотностью упаковки полимерных цепей. В ПК, растворенном в пиридине, энергия притяжения полимерных звеньев $E_{\text{мп}} < kT$, и на поверхности полимера формируются набухшие рыхлые клубки макромолекул неправильной формы. В ПК, растворенном в дихлорметане или хлороформе, $E_{\text{мп}} > kT$, и клубки стремятся сжаться в сферы определенных размеров. ЖК взаимодействует с поверхностями клубков и модифицирует их, оставляя «отпечаток» своего молекулярного упорядочения. При высокой плотности упаковки полимерных цепей, в концентрированном растворе, молекулы ЖК не взаимодействуют с макромолекулами полимера и ориентируются в соответствии с собственным стремлением к упорядочению, создавая нитевидную текстуру (или шпирен-текстуру). При средней плотности упаковки цепей, в разбавленном растворе, молекулы ЖК сцепляются с макромолекулами полимера и подстраиваются под них. При низкой плотности директор нематика подстраивает под себя звенья полимера и ориентирует их в своем направлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке за счет проектов 24.29 и 24.32 Президиума РАН, 30 СО РАН-НАНБ, РФФИ № 12-03-00816-а.

Список использованной литературы

1. *Chatelain P.* // Bull. Soc. Franc. Mineral. 1943. Vol. 66. P. 105 – 130.
2. *Proust J. E., Ter-Minassian-Saraga L.* // Sol. State Commun. 1972. Vol. 11. P. 1227 – 1230.
3. *Коньяр Ж.* Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей. Минск : Университетское, 1986. 100 с.
4. *Castellano J. A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. Vol. 94. P. 33 – 41.
5. *Geary J. M., Goodby J. W., Kmetz A. R., Patel J. S.* // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 62. P. 4100 – 4108.
6. *Clark N. A.* // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 55. P. 292 – 296.
7. *Vetter P., Ohmura Y., Uchida T.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 32. P. L 1239 – L 1241.
8. *Bulu O., Reznikov Y., Slyusarenko K., Nobily M., Reshetnyak V.* // Opto-Electron. Rev. 2006. Vol. 14. P. 293 – 297.
9. *Паршин А. М., Гуняков В. А., Зырянов В. Я., Шабанов В. Ф.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. С. 62 – 68.
10. *Паршин А. М., Гуняков В. А., Зырянов В. Я., Шабанов В. Ф.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 1. С. 42 – 51.
11. *Гриценко А. Е., Черкасов А. Н.* // УФН. 1997. Т. 167. С. 269 – 285.
12. *Смирнова О. В., Ерофеева С. Б.* Поликарбонаты. М. : Химия, 1975. 288 с.
13. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М. : Мир, 1982. 368 с.
14. *Моррисон Д., Фрейзер Г.* Экстракция в аналитической химии. Л. : Госхимиздат, 1960. 312 с.
15. *Drzaic P. C.* // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 60. P. 2142 – 2148.
16. *Волькенштейн М. В.* Конфигурационная статистика полимерных цепей. М. ; Л. : АН СССР, 1959. 466 с.
17. *Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* Статистическая физика макромолекул. М. : Наука, 1989. 342 с.
18. *Тугов И. И., Кострыкина Г. И.* // Химия и физика полимеров. М. : Химия, 1989. 432 с.
19. *Brochard F., de Gennes P. G.* // J. Phys. 1970. Vol. 31. P. 691 – 708.
20. *Lubensky T. C., Pettey D., Currier N., Stark H.* // Phys. Rev. E. 1998. Vol. 57. P. 610 – 625.
21. *Купцов А. Х., Жижин Г. Н.* Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров: справочник. М. : Физматлит, 2001. 656 с.
22. *Moore W. R., Uddin M. A.* // Europ. Polymer J. 1970. Vol. 6. P. 121 – 126.
23. *Козлов Н. В., Макарук Л., Фомин В. Н., Ольховский В. И.* // Высокомогл. соед. 1960. Т. 2. С. 770 – 777.
24. *Шнелл Г.* Физика и химия поликарбонатов. М. : Химия, 1967. 232 с.
25. *Макарук Л., Козлов П. В., Каргин В. А.* // Высокомогл. соед. 1960. Т. 2. С. 931 – 937.
26. *Vueche F.* Physical Properties of polymers. New York, London: Interscience Publishers, 1962. 354 p.
27. *Козлов П. В., Перепелкин А. Н.* // Высокомогл. соед. 1960. Т. 9. С. 370 – 376.

Поступила в редакцию 28.12.2011 г.