

На правах рукописи

Медведев Анатолий Владимирович

**Фазовое поведение и фотооптические свойства нековалентно-
связанных жидкокристаллических азосодержащих
фотохромных сополимеров**

**02.00.06 – высокомолекулярные соединения
по химическим наукам**

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2003

Работа выполнена в лаборатории химических превращений полимеров кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Шибяев Валерий Петрович

кандидат химических наук
Барматов Евгений Борисович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Рочев Валерий Яковлевич

доктор химических наук, профессор
Папков Владимир Сергеевич

Ведущая организация: **ФГУП РФ ГНЦ НИФХИ**
им. Л.Я. Карпова

Защита диссертации состоится 26 ноября 2003 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.60 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, Лабораторный корпус "А", кафедра высокомолекулярных соединений, ауд. 501.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан _____ 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.



Долгова А.А.

2003-A
17213

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из важных направлений современной физикохимии полимеров является синтез функционализированных жидкокристаллических (ЖК) полимеров. Как известно, классическим способом получения данных соединений является реакция сополимеризации мезогенных и любых других немезогенных мономеров, позволяющая сочетать в одной макромолекуле мономерные звенья различной химической природы и функциональности. В то же время, возможно получение такого рода систем с использованием специфических нековалентных взаимодействий ЖК сополимеров, содержащих карбоксильные группы, с низкомолекулярными соединениями (допантами), обладающими полезными характеристиками для создания нового поколения композиционных материалов для оптоэлектроники, голографии, систем записи и отображения информации. Подобные смеси могут удачно сочетать в себе свойства полимеров (способность к образованию пленок, волокон и покрытий) и низкомолекулярных допантов (фотохромизм, высокая оптическая активность, чувствительность к электромагнитным полям).

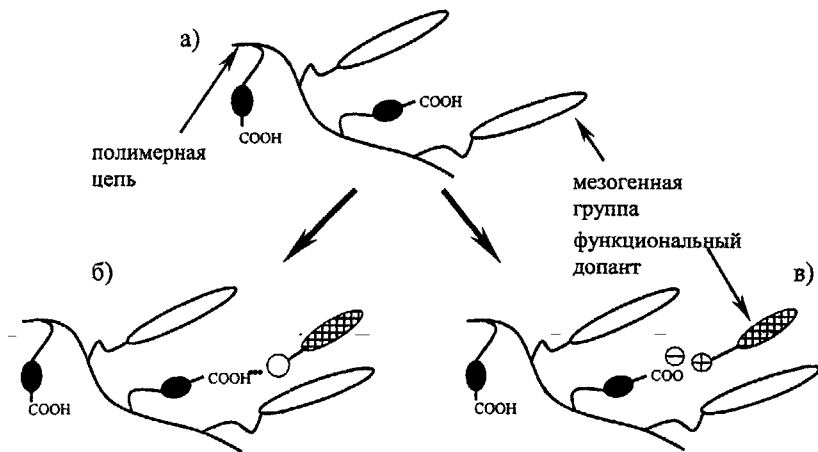
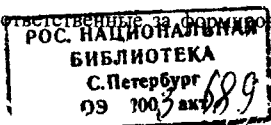


Рис. 1. Различные подходы к получению функционализированных ЖК полимеров, основанные на реализации водородных связей (б) и ионных взаимодействий (в) между ЖК сополимером (а) и низкомолекулярными допантами, содержащими фотохромные фрагменты.

Как было недавно показано, удобными полимерными матрицами для получения функционализированных ЖК полимерных смесей могут служить разработанные в лаборатории химических превращений полимеров Химического факультета МГУ ЖК сополимеры (рис.1а), содержащие мезогенные группы, ответственные за формирование



жидкокристаллического порядка, и карбоксильные группы, способные к образованию водородных связей. Реализация нековалентных взаимодействий, например, водородных связей (рис.1б), между кислотными группами ЖК сополимера и фрагментом молекулы фотохромного допанта может приводить к формированию стабильных нерасплаивающихся смесей.

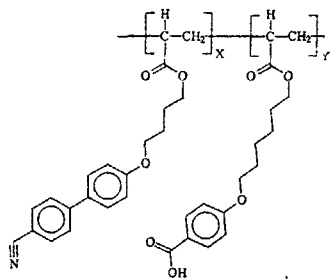
Цель настоящей работы – развитие подхода к получению функционализированных ЖК полимерных смесей, построенных на основе гребнеобразных ЖК полимеров и нековалентно связанных с ними фотохромных допантов (рис.1), изучение их фазового поведения и структуры, а также исследование фотооптических свойств смесей под действием поляризованного лазерного облучения.

Постановка работы и выбор объектов исследования. К моменту постановки настоящей работы большинство представленных в литературе публикаций относилось к исследованию смесей на основе жидкокристаллических и аморфных поликислот с низкомолекулярными аминами или производными стилбазола. Однако, в данных работах не уделялось существенного внимания исследованию специфических свойств смесей, «привнесенных» введением низкомолекулярного допанта.

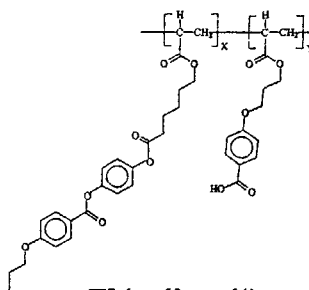
В настоящей работе впервые для получения функционализированных ЖК смесей было предложено использовать ЖК сополимеры (рис.1а), содержащие различную концентрацию мезогенных и карбоксильных групп. Выбранная природа сополимеров позволяет легко варьировать их фазовое состояние и свойства путем изменения состава сополимеров, а также химической природы боковых мезогенных групп и типа кислотного фрагмента. В качестве модельного полимера была выбрана полиакриловая кислота (ПАК) – линейный полимер, имеющий аморфную структуру. Для получения ЖК сополимеров (ПЗ, П4, П5) синтезировали сополимеры полиакриловой кислоты с мезогенными акриловыми мономерами. При синтезе сополимеров на основе производных алкилоксибензойной кислоты были получены сополимеры (П1, П2) с разной длиной алифатического спейсера между полимерной цепью и карбоксильной группой и отличающиеся содержанием “кислотного” мономера. Для получения ЖК сополимеров использовали акриловые мономеры (производные 4-оксицианбифенила, 4-метоксибифенила, а также фенилметоксибензоата), гомополимеры которых образуют нематическую и упорядоченную смектическую фазы. В качестве карбоксилсодержащих соединений были выбраны неперделльные кислоты акрилового ряда: акриловая, 4-{{6-(акрилоилокси)гексил}окси}бензойная и 4-{{3-(акрилоилокси)пропил}окси}бензойная кислоты.

В качестве низкомолекулярных допантов использовали производные азобензола, содержащие различные заместители в 4'-положении и отличающиеся природой группы, отвечающей за образование нековалентной связи с карбоксильными группами сополимеров. Выбор в качестве низкомолекулярного допанта указанных выше соединений обусловлен наличием фотохромного фрагмента (азобензола), способного претерпевать транс-цис изомеризацию и последующую фотоориентацию под действием плоскополяризованного лазерного облучения. Наличие пиридинового цикла (ароматического амина) или третичной аминогруппы в химической структуре молекул допантов делает возможным образование водородных связей донорно-акцепторного типа (пиридин – акцептор протонов; алкилоксибензойная кислота- донор протонов) или комплекса с переносом протона. Это позволяет рассчитывать на возможность использования полученных ЖК полимерных смесей в качестве материалов для записи и хранения оптической информации.

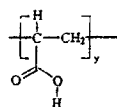
ПОЛИМЕРЫ, использованные в качестве матриц для нековалентного связывания с фотохромным допантом.



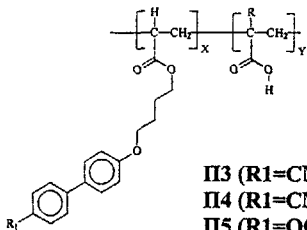
П1-у (у=30-80 мол.%)



П2 (у= 60 мол.%)



ПАК

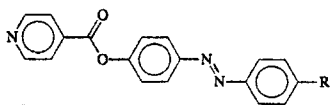


П3 (R1=CN, R=H, у=30 мол.%)

П4 (R1=CN, R=CH3, у=30 мол.%)

П5 (R1=OCH3, R=H, у=44 мол.%)

ФОТОХРОМНЫЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДОПАНТЫ



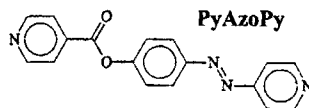
PyAzoR:

PyAzo (R=H)

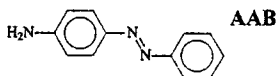
PyAzoCN (R=CN)

PyAzoOMe (R=OCH₃)

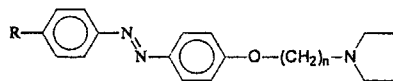
PyAzoBu (R=C₄H₉)



PyAzoPy



AAB



Azo10CN (n=10, R=CN)

Azo10 (n=10, R=H)

Azo4CN (n=4, R=CN)

Цель и задачи работы. Цель работы заключалась в получении новых фотохромных ЖК полимерных смесей с использованием принципа нековалентного водородного или ионного связывания полимерной матрицы с фотохромными допантами и исследовании их фазового состояния и фотооптических свойств. Как главный результат проведенных исследований планировалось установить влияние состава сополимера, электростатических сил и водородных связей на фазовое поведение и структуру гребнеобразных ЖК полимеров, а также провести сравнительный анализ фотооптических свойств фотохромных смесей с фотохромными ковалентно-связанными сополимерами.

Для достижения этих целей были поставлены следующие конкретные задачи:

1. Синтез ЖК сополимеров различного состава, содержащих боковые группы двух типов: мезогенные, ответственные за реализацию жидкокристаллической фазы, и функциональные карбоксильные группы, способные к образованию водородных связей или комплексов с переносом протона с молекулами низкомолекулярных фотохромных допантов.
2. Синтез фотохромных азобензольных добавок, содержащих различные заместители в 4'-положении азобензольного фрагмента и имеющих в своем составе пиридиновые или третичные амино-группы, ответственные за образование нековалентных связей.
3. Получение смесей ЖК сополимеров с низкомолекулярными фотохромными допантами, исследование их фазового поведения и структуры методами ДСК, оптической поляризационной микроскопии и рентгеновского анализа с целью установления влияния химической природы и концентрации допанта на фазовое поведение и структуру смесей.

4. Изучение фотооптического поведения фотохромных смесей под действием плоскополяризованного лазерного облучения и определение кинетических параметров и величин фотоиндуцированного ДЛП.

Научная новизна.

1. Развита подход к направленной функционализации полимеров на основе нековалентного связывания ЖК сополимеров с низкомолекулярными допантами, содержащими фотохромные фрагменты. Данный подход позволяет получать нерасслаивающиеся смеси в широком интервале концентраций фотохромного допанта, что достигается благодаря формированию водородных или ионных связей между полимером и функциональным допантом.
2. Впервые исследовано влияние химической природы и концентрации допанта, а также состава сополимеров на фазовое поведение водородно-связанных смесей. Обнаружено, что увеличение концентрации допанта в смектической полимерной матрице приводит к индукции нематической фазы.
3. Впервые получены фотохромные ионсодержащие ЖК композиты, исследовано влияние концентрации функционального допанта на фазовое поведение ионных смесей. Эффективное связывание полимера с допантом достигается благодаря образованию комплекса с переносом протона между карбоксильной группой полимера и третичной аминогруппой допанта. Показано, что увеличение содержания допанта в нематическом сополимере приводит к появлению смектической А фазы и сопровождается падением температур просветления и стеклования.
4. Впервые получены ЖК фотохромные ионсодержащие смеси на основе полиакриловой кислоты и низкомолекулярных третичных аминов, содержащих азобензольный фрагмент.
5. Проведено комплексное исследование фотооптических свойств фотохромных ЖК смесей, стабилизированных нековалентными взаимодействиями. Воздействие плоскополяризованного лазерного облучения на тонкие пленки смесей приводит к появлению фотоиндуцированного ДЛП за счет транс-цис изомеризации азо-групп, сопровождающейся ориентацией мезогенных фрагментов. Впервые показано, что по совокупности фотооптических свойств исследованные смеси не уступают фотохромным ЖК полимерам, в которых азобензольный фрагмент химически связан с полимерной цепью.

Практическая значимость работы. Используемый в работе подход к получению функционализированных ЖК полимеров позволяет легко проводить модификацию карбоксилсодержащих полимеров функциональными допантами, что открывает новые возможности для получения полимерных материалов со специфическими свойствами, в частности, фотохромных полимеров. Установленные закономерности формирования мезофазы в функционализированных полимерах позволяют направленно изменять свойства смесей. Разработанный подход может быть использован для создания нового поколения функционализированных ЖК полимеров, которые могут найти применение в качестве нелинейно-оптических сред для записи и хранения оптической информации, голографии, а также для создания дифракционных решёток, поляризаторов, переключателей, оптических фильтров, командных поверхностей и т.д.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на 3 Международной конференции “Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии” (2001, г. Санкт-Петербург), 5, 6, 7-ой Европейской конференции по жидким кристаллам (1999, Греция; 2001, Германия; 2003, Испания), Международной конференции по фотохимии (2001, г. Москва), Международной научной конференции “Фундаментальные проблемы науки о полимерах” (1997, г. Москва), Химия и характеристика мезофазных материалов (1998, Германия), Четвертом российском симпозиуме (с международным участием) “Жидкокристаллические полимеры” (1999, г. Москва), Втором всероссийском каргинском симпозиуме (с международным участием) “Химия и физика полимеров в начале XXI века” (2000, г. Черноголовка), 4 Международном симпозиуме “Молекулярный порядок и мобильность в полимерных системах” (2002, г. Санкт-Петербург), Учебно-научном центре по химии и физике полимеров и тонких органических пленок (2000, г. Дубна; 2000, г. Санкт-Петербург; 2001, г. Пушкино), X Всероссийской Конференции “Структура и Динамика Молекулярных Систем” (2003, оз. Яльчик),

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 20 тезисов докладов на Российских и Международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (.....наименований). Работа изложена на страницах, содержит рисунков и таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре рассмотрено современное состояние исследований, посвященных изучению функционализированных ЖК полимеров и фотооптических свойств азобензол-содержащих полимеров.

В экспериментальной части описано получение мезогенных и карбоксил-содержащих мономеров. Представлены методики синтеза функциональных азобензольных добавок, гребнеобразных ЖК сополимеров, а также использованные в работе физико-химические методы исследования.

Таблица 1. Состав, молекулярно-массовые характеристики и температуры переходов сополимеров и допантов.

Сополимер	$M_w \times 10^{-3}$	M_w / M_n	Содержание COOH, мол. %	Фазовые переходы, °C (в скобках указаны теплоты переходов, Дж/г)
П1-30	5,9	1,7	30	G 32 N 95 (1,2) I
П1-40	5,4	1,8	40	G 30 SmA 110 (3,4) I
П1-50	7,2	1,6	50	G 32 SmA 154 (3,4) I
П1-60	6,2	1,7	60	G 36 SmA 130 (4,2) I
П1-80	7,4	1,8	80	G 39 SmA 145 (3,8) I
П2	7,2	1,3	60	G 38 N 108 (1,9)I
ПАК	152,0	1,4	100	G 80 I
П3	5,6	1,3	30	G 38 N 92(1,2)I
П4	9,3	1,5	32	G 99 I
П5	11,8	1,5	44	SmX 144 (34)I

Допанты	Фазовые переходы, °C	λ_{max} , нм (CHCl ₃)
PyAzo	K 146 I	325
PyAzoCN	K 160 N 192 I	357
PyAzoOMe	K1 148 K2 163 N 197 I	351
PyAzoOBu	K 124 N 130 I	337
PyAzoPy	K 185-186 I	335
AAB	K 123-126 I	371
Azo10CN	K 65-68 I	365
Azo10	K 58-60 I	348
Azo4CN	K 40-43 I	363

G-стекло, N-нематическая фаза, SmA-смектическая A фаза, SmX- упорядоченная смектическая фаза, I-изотропный расплав, λ_{max} -длина волны максимума π - π^* поглощения красителя.

ЖК сополимеры были синтезированы радикальной сополимеризацией соответствующих мономеров в абсолютном ТГФ. Реакцию проводили в запаянной ампуле в атмосфере аргона в течение 24-50 часов при температуре 70°C; инициатор - динитрил азоизомасляной кислоты (2 вес.%); выход - 60-80%. Состав сополимеров определяли методом ЯМР и элементного анализа (табл.1).

Молекулярные массы определяли методом ГПХ на хроматографе "Кнауер" (УФ детектор; колонки типа "LC-100" с сорбентом 100, 500 и 1000 Å; растворитель - ТГФ (1 мл/мин, 25°C, полистирольный стандарт).

Смесевые композиции получали по следующей методике. К 10 % раствору ЖК сополимера в ТГФ прибавляли 10% раствор допанта в ТГФ. Смесь перемешивали, упаривали и сушили в вакууме при 100-110°C до постоянной массы. Образование водородных или ионных связей подтверждали методом ИК спектроскопии.

Микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы "Mettler TA-4000" (скорость нагрева 10 К/мин). Образцы готовили в виде таблеток массой 5-15 мг. Микроскопические измерения проводили на поляризационном микроскопе "ПОЛАМ-Р-211", снабженном нагревательной системой "Mettler FP 82". Рентгенограммы полимеров снимали на приборах УРС-55 и КРМ-1. Использовали $\text{CuK}\alpha$ излучение с длиной волны 1.54 Å, фильтрованное никелевой фольгой. ИК спектры записывали на спектрофотометрах "Specord M-80" и "BIORAD FTS 6000". Образцы для проведения ИК спектроскопических измерений готовили в виде пленок на кристалле КВг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СМЕСЕЙ ЖК СОПОЛИМЕРОВ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ФОТОХРОМНЫМИ ДОПАНТАМИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ.

В данном разделе рассмотрено фазовое поведение и структура смесей, схематическое изображение которых представлено на рис.1б, т.е. водородно-связанных смесей. Для получения смесей использовали нематические и смектические сополимеры П1, П2 с различной долей карбоксильных групп (30-80 мол.%), а также фотохромные допанты на основе азобензола, содержащие пиридиновый фрагмент (PyAzoR , PyAzoPy) или ароматическую аминогруппу (ААВ).

Образование водородных связей в функционализированных ЖК сополимерах доказывали методом ИК спектроскопии. На рис.2 приведен ИК спектр полимера П2 в

области 1550-1800 см^{-1} . Видно, что в “карбонильной области” имеется ряд перекрывающихся полос. Фрагмент алкилоксибензойной кислоты имеет две характерные полосы поглощения при частотах 1684 и 1762 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям карбонила [$\nu_{\text{C=O}}$] в кислотной группе. Частота 1762 см^{-1} соответствует свободной (мономерной) форме, а 1684 см^{-1} – димерной форме кислоты. Полоса 1732 см^{-1} отвечает валентным колебаниям [$\nu_{\text{C=O}}$] сложноэфирной группы сополимера. ИК спектры смесей несколько усложняются вследствие появления дополнительных полос поглощения, соответствующих фотохромному допанту. В смесях П2-РyAzo регистрируется полоса 1745 см^{-1} валентных колебаний [$\nu_{\text{C=O}}$] сложноэфирной группы допанта РyAzo. При переходе от спектра исходного сополимера П2 к спектру смеси П2-ААВ наблюдается рост интенсивности низкочастотной (1684 см^{-1}) и уменьшение высокочастотной (1762 см^{-1}) полосы с увеличением содержания допанта (рис.2б). Это свидетельствует об образовании водородных связей между ЖК сополимером и молекулами допанта.

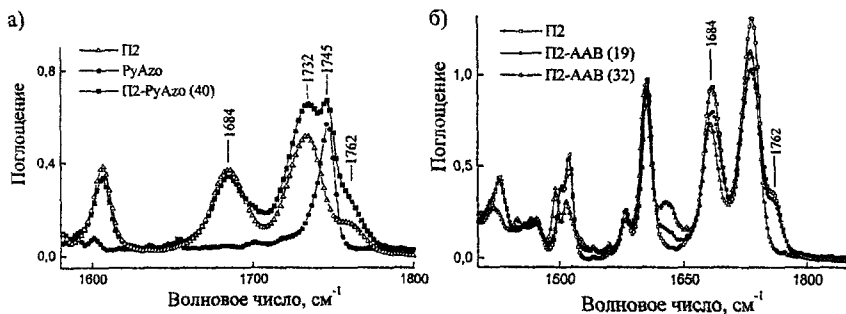


Рис.2. Фрагменты ИК спектров ЖК сополимера П2, допанта РyAzo и смесей (в скобках приведено молярное содержание допанта в смеси).

Фазовое поведение исходных ЖК-сополимеров и смесей исследовали методами поляризационной микроскопии, ДСК и рентгеновского анализа. Нематическую фазу идентифицировали по образованию мраморной текстуры. Образование SmA-фазы подтверждается формированием веерной текстуры, а также наличием малоугловых рефлексов на дифрактограммах смесей. Типичные текстуры нематической и смектической фаз приведены в диссертации.

На рис.3а приведены дифрактограммы смесей на основе полимерной матрицы П1-50 и допанта РyAzoBu. Увеличение концентрации допанта не влияет на характер SmA

упаковки боковых мезогенных и фотохромных групп. Наблюдается лишь рост величины межплоскостных расстояний с повышением концентрации допанта PyAzoR (рис. 3б).

На рис.4 приведены типичные ДСК кривые сополимеров и их смесей с допантами. Переход SmA – изотропный расплав для сополимеров и их смесей с PyAzo сопровождается широким интервалом двухфазности (10-15°C) и регистрируется на кривых ДСК в виде широкого эндотермического пика с теплотой плавления 2,4-4,8 Дж/г. Переход нематик - изотропный расплав характеризуется существенно более низкой величиной энтальпии плавления ($\Delta H=0,9-1,4$ Дж/г).

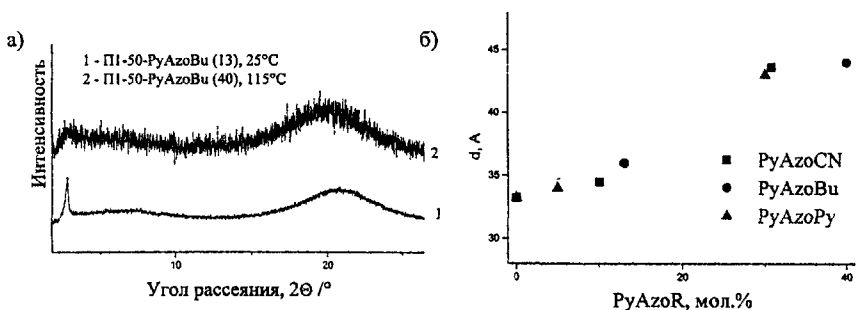


Рис.3. а) Дифрактограммы смеси П1-50-PyAzoBu; б) Зависимость величины межплоскостного расстояния d от концентрации допанта для смесей П1-50-PyAzoR.

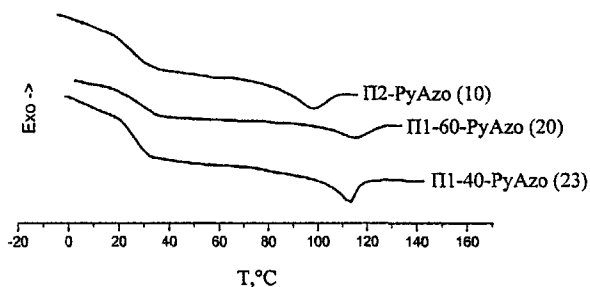
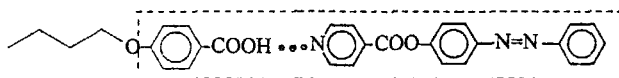


Рис.4. ДСК кривые смесей.

На рис.5 приведены фазовые диаграммы смесей П1-PyAzo. В первую очередь отметим образование нерасплаивающихся смесей при концентрации молекул допанта до 30 мол.%. Длительный отжиг смесей (в течение нескольких суток) при различных температурах не приводит к их фазовому расслоению. На ДСК кривых присутствуют только переходы, отвечающие плавлению ЖК фазы. Таким образом, в достаточно широком интервале составов образовавшиеся в результате водородного связывания смеси ведут себя как индивидуальные соединения.

Увеличение содержания кристаллического допанта RuAzo в сополимере в ряде случаев сопровождается некоторым повышением температуры просветления (T_{пр}). Можно предположить следующее объяснение наблюдаемым закономерностям. Образование водородных связей по донорно-акцепторному механизму между кислотными и пиридиновыми группами приводит к появлению нового удлинённого фрагмента, обладающего мезогенными свойствами. В работах Kato, Frechet [Macromol., 1989, 3818] показано, что формирование новой удлинённой мезогенной группы может сопровождаться ростом T_{пр} смеси, а также появлением более упорядоченных фаз, по сравнению с исходными компонентами, использованными для ее приготовления. Ниже схематически изображена новая удлинённая группа, построенная благодаря образованию водородной связи между кислотными группами полимера и допантом RuAzo.



В диссертационной работе описан необычный характер влияния водородного связывания на фазовое состояние смесей. Если для смесей нематического ЖК сополимера П1-30 с допантом RuAzo формируется только нематическая фаза (рис.5а), то введение молекул RuAzo в смектическую матрицу П1-40 приводит к изменению “фазового набора” смеси. При концентрации RuAzo ~10 мол.% помимо SmA, появляется также нематическая фаза (рис.5б), при этом температурный интервал существования нематической фазы и температура стеклования смесей П1-40-RuAzo слабо зависят от концентрации допанта.

Для объяснения наблюдаемой закономерности нами предложена модель, описывающая появление нематической фазы в смесях на основе смектических сополимеров. Данная модель основана на двух основных положениях. Во-первых, как это следует из проведенных экспериментов, образование водородных связей кислота-пиридин разрушает систему межмолекулярных водородных связей в исходном сополимере, ответственную за реализацию SmA упаковки боковых групп (структура А, рис.6). При этом, формирование удлинённой мезогенной группы за счет образования водородной связи должно сопровождаться увеличением толщины смектического слоя (структура Б, рис. 6), ослабляя кооперативные латеральные взаимодействия мезогенных групп и способствуя разрушению ламелярной упаковки. Во-вторых, водородно-связанные мезогенные группы характеризуются существенно более низкими значениями параметра порядка S, в сравнении с мезогенными фрагментами сополимера [Macromol. Chem. Phys., 2000, 201, 2603]. Эта информация была получена в ходе ²H ЯМР спектроскопического изучения ориентационного в магнитном поле поведения модельных водородно-связанных

смесей ЖК сополимеров, содержащих карбоксильные группы, с низкомолекулярными пиридин содержащими допантами. Все вышеперечисленные факторы способствуют формированию менее упорядоченной нематической фазы при введении кристаллического допанта в смектический сополимер (структура В, рис.6).

Подтверждением предложенной модели является четкая зависимость толщины смектического слоя от содержания допанта. Хорошо видно, что введение в полимерную матрицу П1-50 допантов различной химической природы сопровождается ростом межплоскостного расстояния d (рис.36). Например, для смеси П1-50-РуАzoCN введение 30 мол.% допанта приводит к увеличению d на 10 \AA .

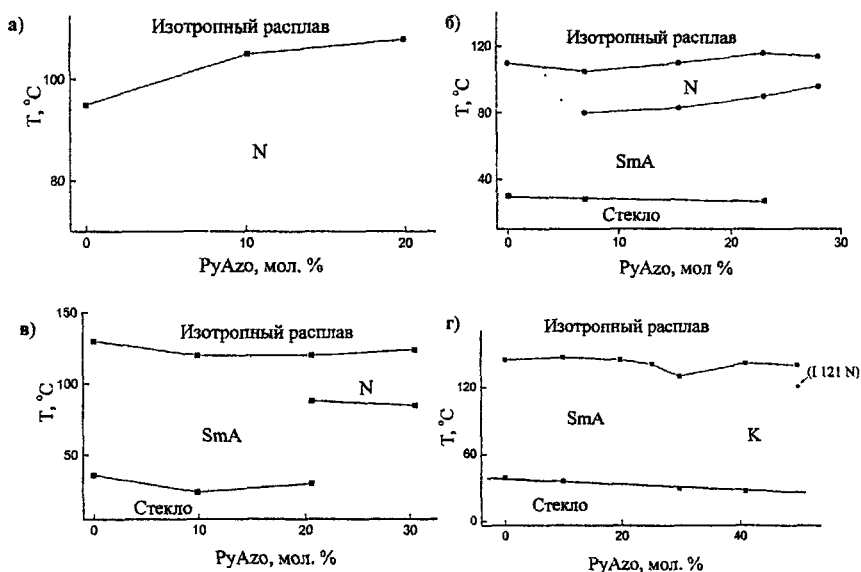


Рис.5 Фазовые диаграммы смесей П1-30-РуАzo (а), П1-40-РуАzo (б), П1-60-РуАzo (в), П1-80-РуАzo (г) (в скобках указана температуры образования мезотропной нематической фазы смеси П1-60-РуАzo (49) в режиме охлаждения).

Таким образом, можно говорить о дестабилизирующем влиянии молекул допанта на фазовое состояние ЖК сополимеров. В то же время, имеется возможность уменьшить дестабилизирующий вклад молекул красителя, используя ЖК сополимеры с высоким содержанием кислотных групп, увеличивая тем самым относительную концентрацию кислотных звеньев по сравнению с молекулами допанта. Действительно, для сополимера П1-60, содержащего 60 мол.% кислотных групп, критическая концентрация допанта

PuAzo, требуемая для индукции нематической фазы, увеличивается с ~8 мол. % (для сополимера П1-40) до ~22 мол. % (рис.5в). Более того, для сополимера с содержанием 80 мол. % кислотных групп наблюдается образование монокрипной нематической фазы при содержании допанта 49 мол. % (рис.5г).

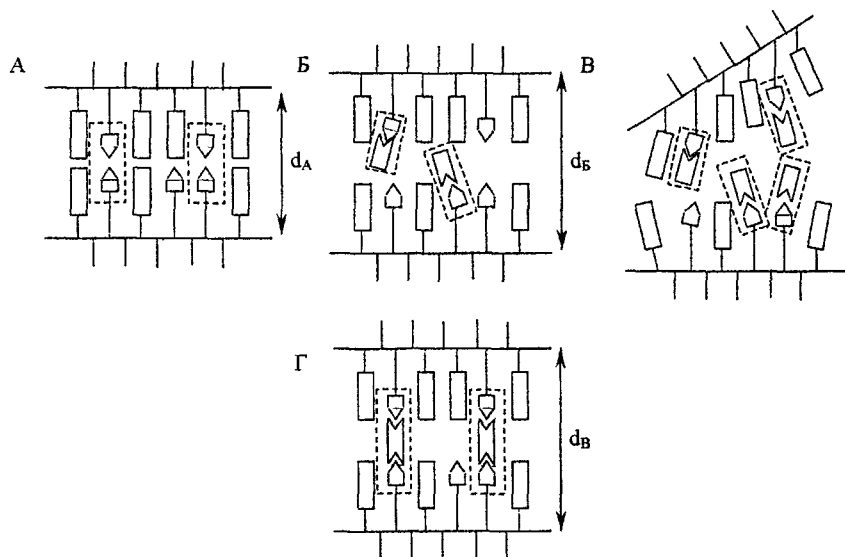


Рис.6 Модели упаковки мезогенных (—□—), алкоксибензойных (—◇—) и фотохромных (—◇—) групп в водородно-связанных смесях смектического полимера с низкомолекулярными допантами ($d_A < d_B$), d -межплоскостное расстояние.

Рассмотрим влияние химической природы концевой группы молекул допанта PuAzoR на фазовое состояние смесей, а также способность допанта вызывать индукцию нематической фазы. На рис.7 представлены полученные фазовые диаграммы смесей на основе одного и того же сополимера П1-50 и разных допантов. Из анализа фазовых диаграмм видно, что использование допантов, содержащих заместители различной полярности (-H, -CN, -Bu, -OMe) в 4'-положении азобензола принципиально не сказывается на характере фазовых изменений смесей. Во всех случаях наблюдается индукция нематической фазы. Таким образом, химическая природа концевых групп молекул допанта PuAzoR практически не влияет на описанный выше эффект.

Существенно более важные результаты для подтверждения предложенной модели получены для смесей П1-50 с допантом PuAzoPy, содержащим два пиридиновых кольца, способных участвовать в образовании двух водородных связей с кислотными группами сополимеров, участвующих в образовании смектического слоя, выполняя роль

“сшивающего” агента (структура Г, рис. 6). Не смотря на то, что введение добавки PyAzoPy в сополимер П1-50 сопровождается ростом межплоскостных расстояний (рис.3б), исходная слоистая структура сополимера в интервале составов 5-40 мол.% PyAzoPy не нарушается (рис.7г). Это указывает на важную роль межмолекулярных водородных связей в формировании смектического слоя в сополимерах П1 и смеси П1-PyAzoPy (структуры А и Г).

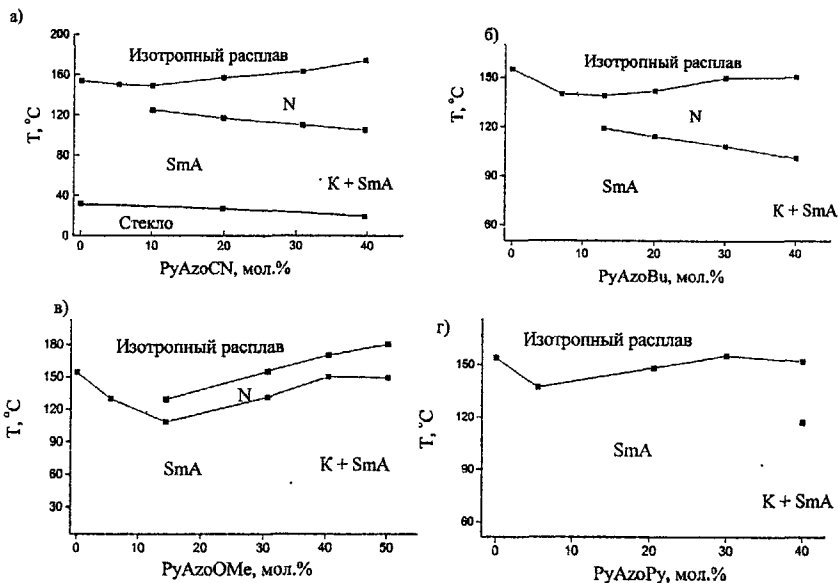


Рис.7 Фазовые диаграммы смесей П1-50-PyAzoCN (а), П1-50-PyAzoBu (б), П1-50-PyAzoOMe (в), П1-50-PyAzoPy (г).

2. ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ФОТОХРОМНЫХ ИОН СОДЕРЖАЩИХ ЖК ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ.

Рассмотрим второй подход к получению функционализированных ЖК полимеров, основанный на образовании гомогенных смесей за счет электростатических (Кулоновских) взаимодействий (рис.1в). Для получения смесей использовали жидкокристаллические (ПЗ, П5) и аморфные (П4, ПАК) полимеры и фотохромные допанты, содержащие третичную аминогруппу.

Рассмотрим образование ионной связи (четвертичной аммониевой соли), образованной по механизму переноса протона с карбоксильной группы полимера на

третичную аминогруппу допанта на примере смеси ПАК-Azo10. Анализ ИК спектров (рис.8) показал, что увеличение концентрации третичного амина Azo10 приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения, лежащих в интервалах 3100-3700 и 1650-1750 см^{-1} , обусловленных валентными колебаниями карбоксильной группы ПАК [$\nu_{\text{O-H}}$] и [$\nu_{\text{C=O}}$], соответственно.

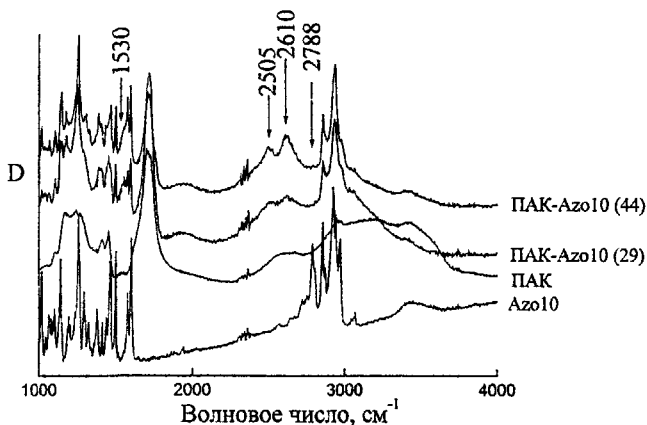
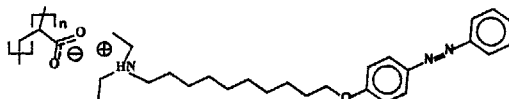


Рис.8 Фрагменты ИК спектров Azo10, ПАК и смесей ПАК-Azo10.

В спектрах комплекса полностью пропадает интенсивная полоса [$\nu_{\text{C-H}}$] метиленовой группы при атоме азота исходного амина (2788 см^{-1}). Также наблюдается появление полос 2505 и 2610 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям N-H, и плеча 1530 см^{-1} , указывающего на появление карбоксилат-иона. Данные изменения в ИК спектрах указывают на образование комплекса с переносом протона (структура приведена ниже), и “убыли” карбоксильных групп с ростом концентрации третичного амина Azo10.



Сходный характер продуктов реакции кислота-третичный амин обнаружен для всех исследованных в работе смесей.

Фазовое поведение сополимеров ПЗ-П5 и ионсодержащих смесей исследовали методами поляризационной микроскопии, ДСК и рентгеновского анализа. Образование SmA-фазы подтверждается образованием веерной текстуры, а также наличием малоугловых пиков на рентгенограммах смесей. Присутствие на рентгенограммах сополимера П5 дополнительных пиков в области больших углов рассеяния ($2\theta = 19,6^\circ$;

22,2) и высокая энтальпия перехода ЖК-изотропный расплав (34 Дж/г) свидетельствует в пользу формирования упорядоченной смектической фазы с орторомбической упаковкой боковых мезогенных групп. В настоящее время отнесение этой фазы к определенному типу смектического порядка представляет трудности и должно быть предметом специального рассмотрения. В дальнейшем эта фаза обозначается как SmX (рис.9).

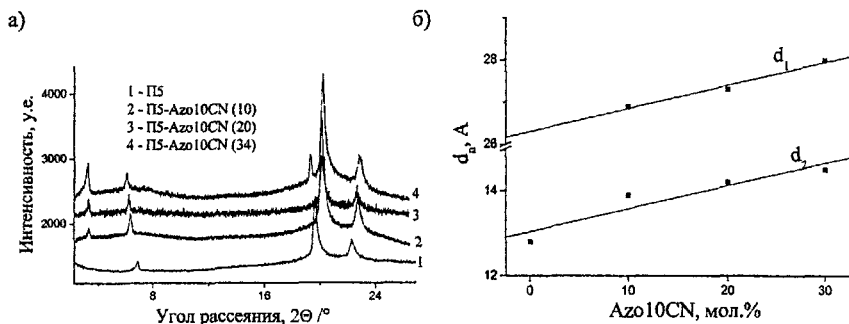


Рис.9 а) Дифрактограммы полимера П5 и смесей П5-Azo10CN при комнатной температуре б) зависимость межплоскостных расстояний d_n от концентрации третичного амина Azo10CN в иономерях П5-Azo10CN.

На ДСК кривых ЖК ионсодержащих смесей ПЗ-Azo10 имеются хорошо выраженные пики, соответствующие плавлению SmA-фазы с энтальпией 2.1-3.2 Дж/г. Кристаллическую фазу идентифицировали по появлению дополнительных пиков на дифрактограммах смесей ПЗ-Azo10 (15), ПЗ-Azo10 (21) и П5-Azo10CN (34) (рис.9а), эндотермическому пику на ДСК кривых ($\Delta H = 4-6$ Дж/г), а также характерной оптической текстуре образцов.

Фазовые диаграммы смесей на основе нематического и SmX полимеров и низкомолекулярных допантов Azo10 и Azo10CN представлены на рис.10. Вне зависимости от фазового состояния исходного сополимера, увеличение концентрации красителя приводит к монотонному падению температур просветления и стеклования смесей, а при содержании допанта 15-34 мол.% происходит частичная кристаллизация молекул фотохромного допанта. Все изученные смеси на основе сополимера П5 сохраняют орторомбический характер упаковки боковых мезогенных групп в слое, что следует из приведенных кривых рентгеновского рассеяния (рис.9а). С ростом содержания допанта Azo10CN наблюдается лишь увеличение толщины смектического слоя, вызванное "достройкой" сополимера группами фотохромного допанта имеющие большую длину, в сравнении с метоксибифенильными мезогенными группами исходного

ЖК сополимера (рис.9б). В то же время, следует особо отметить, что введение допанта Azo10 в нематический полимер ПЗ сопровождается изменением фазового состояния. При содержании Azo10 5 мол.% наблюдается образование смектической и полное исчезновение нематической фазы.

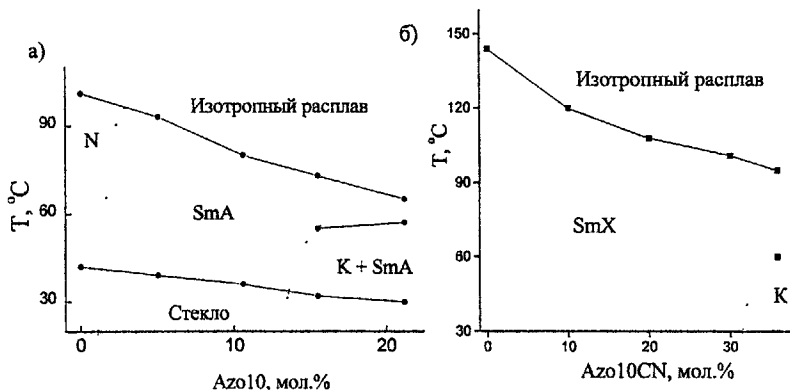


Рис.10. Фазовые диаграммы иономеров а) ПЗ-Azo10 и б) П5-Azo10CN.

Особенности фазового поведения ионсодержащих полимеров можно объяснить сочетанием двух различных тенденций. Во-первых, образование ионных пар в смесях и их взаимодействие друг с другом приводит к формированию особых надмолекулярных структур, называемых мультиплетами. Мультиплеты играют роль физических сшивок, фиксируя фрагменты полимерной цепи между узлами сетки, ограничивая подвижность и степень свободы боковых мезогенных и фотохромных групп, необходимую для образования нематической фазы. Это объясняет высокую тенденцию ионсодержащих ЖК смесей ПЗ-Azo10 к образованию смектических фаз.

Во-вторых, допанты играют роль дефектов ЖК фазы полимерных смесей, препятствуя оптимальной упаковке боковых мезогенных групп. Такими дефектами могут быть объемные фрагменты четвертичной аммониевой соли, расположенные рядом с полимерной цепью, а также молекулы допанта Azo10 и Azo10CN, имеющие длинный алифатический спейсер между фотохромным фрагментом и третичной аминогруппой. Рост дефектности смесей проявляется в снижении температур просветления и стеклования. В то же время, имеется возможность уменьшения негативного влияния допанта при переходе к молекулам меньшей длины (Azo4CN). Например, в смесях П5-Azo4CN наблюдается существенно меньшая депрессия температур просветления при увеличении содержания допанта, чем в смесях П5-Azo10CN, что объясняется также уменьшением пластифицирующего влияния алифатического спейсера.

Следующим классом ионсодержащих систем, представленных в работе, являются смеси на основе аморфного полимера ПАК и кристаллического допанта Azol10. "Присоединение" боковых фрагментов молекул аминов к основной полимерной цепи сопровождается образованием гребнеобразных макромолекул. Сильно выраженная дифильность подобных систем, а также высокая тенденция к микросегрегации боковых групп и полимерной цепи обуславливает проявление мезоморфных свойств смесей, несмотря на отсутствие жидкокристаллической фазы у исходных компонентов. Индукция ЖК-фазы наблюдается при содержании допанта выше порогового (29 мол.% Azol10). Высокие значения теплоты плавления ЖК-фазы ($\Delta H=6-8$ Дж/г), а также наличие малоугловых рефлексов на рентгенограммах смесей указывают на образование смектической фазы в образцах ПАК-Azol10 (29), ПАК-Azol10 (37), ПАК-Azol10 (44). Для смесей ПАК-Azol10 (37) и ПАК-Azol10 (44) на кривых ДСК, записанных в режиме нагрева, регистрируется также дополнительный эндотермический пик, соответствующий плавлению кристаллической фазы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ.

Классическим методом исследования фотохромных соединений является регистрация временных зависимостей роста наведенного двулучепреломления (ДЛП) в ходе лазерного облучения. В диссертационной работе рассмотрено влияние состава сополимеров, характера ориентации (гомеотропная, изотропная), а также типа нековалентного связывания на характеристики фотоориентационного процесса.

Рассмотрим основные закономерности фотооптического поведения фотохромных смесей, стабилизированных специфическими нековалентными взаимодействиями.

На рис.11 представлены кинетические кривые роста фотоиндуцированного ДЛП для образцов водородно-связанных и ионсодержащих смесей, выраженные в виде временной зависимости фазового сдвига ϕ/π между компонентами считывающего луча, поляризованными параллельно и перпендикулярно электрическому вектору "записывающего" луча. Воздействие лазерного облучения приводит к появлению и нарастанию фазового сдвига. Выключение облучения приводит к некоторому падению ДЛП (~10-20 %) за период ~300-600 с и затем остается неизменным в течение длительного времени. Данные поляризационной УФ спектроскопии говорят о появлении дихроизма в системе. В тексте диссертации дается детальный анализ кинетических параметров кривых роста и спада фотоиндуцированного ДЛП, используя уравнение Кольрауша-Вильямса-Ваттса.

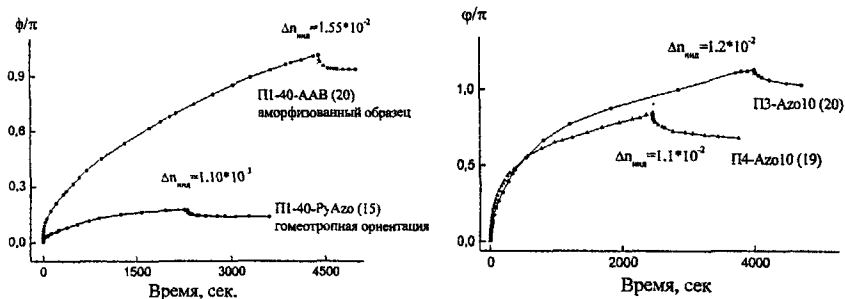


Рис.11. Кинетические кривые роста фазового сдвига ϕ/π от времени облучения пленок водородно-связанных и ионных смесей при комнатной температуре.

В соответствии с общепринятой моделью фотоиндуцированных превращений, при облучении пленки поляризованным светом при временах экспозиции t менее 0,5 с наблюдается быстрый линейный рост ДЛП, связанный с *транс-цис* изомеризацией молекул красителя. Момент данного *транс-цис* перехода параллелен плоскости поляризации активирующего облучения, что приводит к появлению анизотропии в системе. Дальнейшее облучение сопровождается многочисленными циклами *транс-цис-транс* изомеризации, в результате чего наблюдается эффект фотоориентации молекул красителя в направлении, перпендикулярном электрическому вектору “пишущего” луча.

Как видно из рис.11а, величина максимального значения ДЛП в случае аморфизованного образца на порядок больше, чем для гомеотропно-ориентированного. Аналогичный характер влияния характера ориентации мезогенных групп на величину наведенного ДЛП обнаружен ранее для фотохромных ЖК-сополимеров.

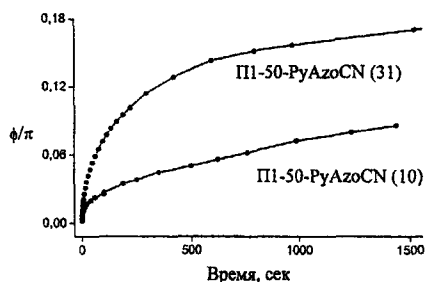


Рис.12. Кинетические кривые роста фазового сдвига ϕ/π от времени облучения аморфизованных пленок смесей (мощность 0,12 Вт / см²).

Влияние концентрации фотохромного допанта на величины фотоиндуцированного ДЛП приведено на рис.12. Видно, что при увеличении количества фотохромного допанта

в системе, происходит увеличение величины фотоиндуцированного ДЛП.

Таким образом, фотооптическое поведение функционализированных фотохромных смесей и фотохромных ЖК сополимеров весьма схоже. Это проявляется в близости форм кинетических кривых роста и спада фотоиндуцированного ДЛП, а также в сходном характере зависимости величин ДЛП от характера ориентации образцов и содержания фотохромных групп.

Рассмотрим влияние фазового состояния смесей на термическую и временную стабильность наведенного ДЛП на примере аморфных и ЖК смесей ПАК-Azo10.

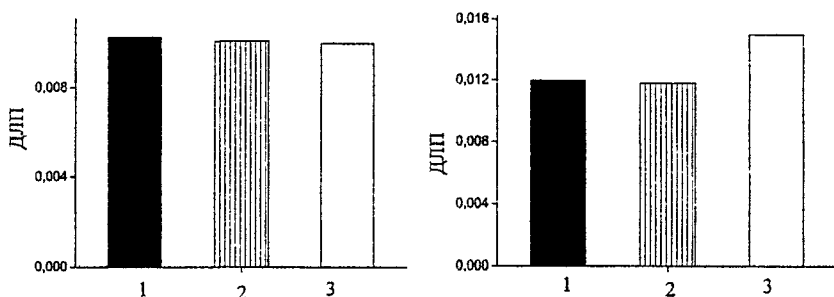


Рис.13 Зависимость временной и термической стабильности наведенного ДЛП от содержания фотохромного допанта для образцов а) ПАК-Azo10 (37) и б) ПАК-Azo10 (44). Цифрами обозначены значения ДЛП сразу после записи (1), после хранения в течение 1 года (2), после 24 часовой термической обработки при 70°C (3).

Обнаружено, что для аморфной смеси ПАК-Azo10 (17) фотоиндуцированное ДЛП исчезает менее чем за 1 год хранения при комнатной температуре, т.е в условиях ниже температуры стеклования ($T_{ст}$). В то же время, смеси ПАК-Azo10 (37) и ПАК-Azo10 (44), образующие ЖК фазу, проявляют существенно более высокую стабильность (наблюдается лишь незначительное снижение ДЛП) во времени, а также устойчивость к термообработке (хранении образцов выше $T_{ст}$). Более того, для образца ПАК-Azo10 (44) обнаружено, что длительный отжиг приводит к росту значения ДЛП, что связано с самопроизвольным совершенствованием ориентированной ЖК структуры в участках полимерной пленки, подвергнутых облучению.

Таким образом, было изучено влияние фазового состояния фотохромных ионсодержащих полимеров на их фотооптические свойства на примере серии смесей ПАК-Azo10. Показано, что достигнутый при активации светом ориентационный порядок, эффективнее фиксируется в ЖК фазе, чем в аморфном состоянии.

ВЫВОДЫ

1. Развита методика к направленной функционализации полимеров на основе нековалентного связывания ЖК сополимеров с низкомолекулярными допантами, содержащими фотохромные азобензольные фрагменты. Показано, что благодаря формированию водородной или ионной связей между вышеуказанными компонентами возможно получение нерасщепляющихся смесей в широком интервале концентраций низкомолекулярного допанта.
2. Изучено влияние химической природы и концентрации допанта, а также состава сополимеров на фазовое поведение водородно-связанных смесей. Впервые обнаружено, что увеличение концентрации допанта в смектической полимерной матрице приводит к индукции нематической фазы. Предложена модель, объясняющая данную закономерность.
3. Получены фотохромные ЖК иономеры и исследовано влияние концентрации функционального допанта на их фазовое поведение. Введение молекул фотохромного третичного амина в нематический и смектический сополимеры оказывает пластифицирующее влияние и сопровождается падением температур стеклования и просветления. Для комплексов нематического полимера с низкомолекулярным допантом обнаружена индукция смектической фазы.
4. Впервые получены фотохромные ионсодержащие смеси на основе полиакриловой кислоты и низкомолекулярных третичных аминов, содержащих азобензольный фрагмент. Обнаружено формирование жидкокристаллического порядка в смесях, несмотря на то, что исходные компоненты не склонны к образованию ЖК фазы.
5. Впервые проведено комплексное исследование фотооптических свойств фотохромных ЖК смесей, стабилизированных нековалентными взаимодействиями. Показано, что воздействие плоскополяризованного лазерного облучения на тонкие пленки смесей приводит к появлению фотоиндуцированного двулучепреломления (ДЛП). Изучена кинетика указанного процесса и рассчитаны кинетические параметры роста ДЛП при облучении. Показано, что по совокупности фотооптических свойств исследованные смеси не уступают фотохромным ЖК полимерам, в которых азобензольный фрагмент химически связан с полимерной цепью.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Барматов Е.Б., Медведев А.В., Иванов С.А., Шибяев В.П. Фазовое состояние и фотооптическое поведение фотохромных ионсодержащих смесей полиакриловой

- кислоты с 4-(10-диэтиламинодецилокси)азобензолом, Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2002, 1, 61-70.
2. A.V.Medvedev, S.A. Ivanov, E.B. Barmatov, V.P. Shibaev Synthesis and photooptical behavior of amorphous and liquid crystalline ion-containing polymers. 6 European Conference on Liquid Crystals (March 25-30, 2001, Halle), p. 5-P 17.
 3. A.V. Medvedev, E.B. Barmatov, S.A. Ivanov, V.P. Shibaev. Synthesis and photooptical behaviour of amorphous and liquid crystalline ion-containing polymers. International Conference on Photochemistry (Moscow, July 30-August 4, 2001).
 4. A.A. Obrazcov, A.V. Medvedev, D.A. Pebalk, A.S. Medvedev, E.B. Barmatov, V.P. Shibaev. Hydrogen bonded blends of LC polymers with functional dopants - promising substances for the development of novel optical active materials, International symposium "Molecular order and mobility in polymer systems, June 3-7, 2002 (St.Petersburg), P-097.
 5. Барматов Е.Б., Медведев А.В., Иванов С.А., Барматова М.В., Шibaев В.П. Гребнеобразные фотохромные жидкокристаллические иономеры. Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2001, Том 43, № 2, с. 261-268.
 6. Барматов Е.Б., Медведев А.В., Иванов С.А., Барматова М.В., Шibaев В.П. Фазовое состояние и фотооптическое поведение смесей функциональных жидкокристаллических сополимеров с низкомолекулярными фотохромными добавками, стабилизированных водородными связями. Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2001, Том 43, № 3, с.
 7. E.B. Barmatov, D.A. Pebalk, A.V. Medvedev, M.V. Barmatova, V.P. Shibaev. Comb-shaped liquid crystalline ionogenic copolymers with hydrogen and ionic bonds. Fourth Russian symposium Liquid crystalline and related polymers (January 24-28 1999, Moscow), p. 86.
 8. E.B. Barmatov, S.A. Ivanov, A.V. Medvedev, M.V. Barmatova, V.P. Shibaev. Ionic and hydrogen-bounded blends of LC ionogenic polymers with azo-containing dopants as photooptical active media. European Conference on Liquid Crystals 99 (April 25-30 1999, Greece), p. P3-049.



Подписано в печать 21.10. 2003 года. Заказ № 46 .
Формат 60x90/16. Усл. печ. л. 1,5 . Тираж 100 экз.
Отпечатано на ризографе в отделе оперативной печати и информации
Химического факультета МГУ.

2003-A
17213

17213