

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ И ИХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ХИРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

¹Лобанова Н.А.*^{, 1}Бондаренко Д.С., ²Тальрозе Р.В., ³Лобанов А.Н., ¹Погорелый А.М.

¹МИРЭА – Российский технологический университет

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva

³Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

*lavanda20002000@yandex.ru

Аннотация. Работа посвящена получению и исследованию структуры и свойств низкомолекулярных жидких кристаллов и, в частности, мономеров с хиральными добавками различной природы для формирования хиральных нематических мезофаз. Изучена возможность получения таких фаз в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи смесевых композиций с мономерами и исследование свойств получаемых смесей. Особое внимание уделено роли химического взаимодействия между компонентами композитов с точки зрения стабильности и сохранения свойств такими системами.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, обратимая передача цепи, мезофазы, композиты, хиральные добавки

POLYMERIZATION OF LIQUID CRYSTAL MONOMERS AND THEIR MIXED COMPOSITIONS WITH CHIRAL ADDITIVES

¹Lobanova N.A., ¹Bondarenko D.S., ²Talrose R.V., ³Lobanov A.N., ¹Pogorely A.M.

¹MIREA – Russian technological university

²A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis

³D.I. Mendeleev Russian university of chemical technology

Abstract. The work is devoted to the preparation and study of the structure and properties of low-molecular liquid crystals and, in particular, monomers with chiral additives of various natures for the formation of chiral nematic mesophases. The possibility of obtaining such phases under conditions of polymerization with reversible chain transfer of mixture compositions with monomers and the study of the properties of the resulting mixtures were studied. Particular attention is paid to the role of chemical interaction between the components of composites from the point of view of stability and preservation of properties by such systems.

Keywords: liquid crystals, reversible chain transfer, mesophases, composites, chiral additives

Введение

Открытые в конце XIX века жидкие кристаллы (ЖК) [1] в наше время нашли широчайшее применение в самых различных отраслях деятельности. Трудно представить современную жизнь без использования телевизоров, смартфонов и любых устройств с дисплеем и экраном, создание которых невозможно без использования ЖК. С середины прошлого века в научной среде становится популярным направление создания «умных материалов», способных менять свои свойства под воздействием внешних факторов: температуры, света и прочих условий. ЖК-полимеры, образующие хиральные фазы, являются предметом пристального внимания ученых-исследователей и технологов, поскольку именно в таких материалах формируются мезофазы со спиральной надмолекулярной структурой, которые могут генерировать уникальные оптические свойства, такие как селективное отражение циркулярно-

поляризованного света, значительное оптическое вращение, низкопороговое лазерное излучение и прочее [2]. При этом полимерная природа таких материалов открывает перспективы создания пленок для поляроидов, селективных оптических фильтров и других важных устройств в современных технологиях. Работа посвящена получению и исследованию структуры и свойств низкомолекулярных жидких кристаллов и, в частности, мономеров с хиральными добавками различной природы для формирования хиральных нематических мезофаз. Изучена возможность получения таких фаз в условиях ОПЦ-полимеризации смесевых композиций с мономерами и исследованы свойства полученных смесей.

Число публикаций, в которых были бы описаны структура и свойства хиральных жидких кристаллов и ЖК-полимеров велико, однако набор используемых хиральных агентов, вводимых в ЖК системы достаточно ограничен. В этой связи представлялось перспективным исследовать смесевые композиции низкомолекулярных жидких кристаллов и, в частности, мономеров с хиральными добавками для формирования хиральных нематических мезофаз. Кроме того, представляет интерес возможность получения таких фаз в условиях ОПЦ-полимеризации смесевых композиций с мономерами, а также исследование свойств получаемых смесей [3].

Результаты и обсуждение

В качестве основных объектов исследования были выбраны два мономера акрилового ряда, синтез которых был разработан и осуществлен в лаборатории профессора В.П. Шибаева [4], а именно: 4-(4-циано-4'-дифенилокси) бутилакрилата (ЦБ-4А) (*рис. 1a*) и 5-(4-циано-4'-дифенилокси) пентилакрилата (ЦБ-5А) (*рис. 1б*). Выбор указанных мономеров определялся их способностью к образованию монотропной нематической фазы при охлаждении расплава, что достаточно редко для мезогенных мономеров акрилового ряда.

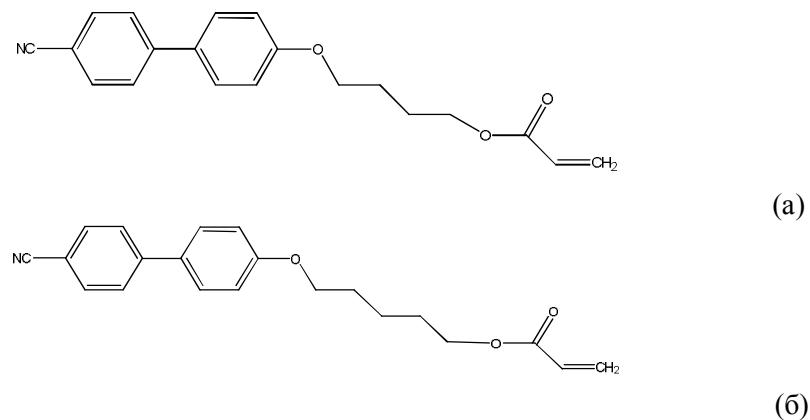
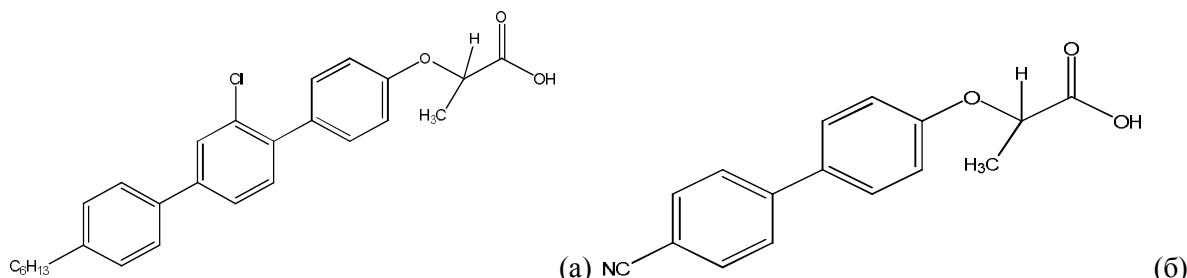
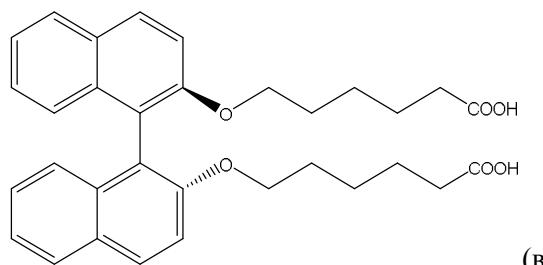


Рис. 1. Строение мономеров ЦБ-4А (а) и ЦБ-5А (б)

В качестве соединений, используемых как хиральные добавки, выбраны несколько соединений (*рис. 2*), синтезированных в Белорусском государственном технологическом университете в группе профессора В.С. Безбородова, а именно:





(в)

Рис. 2. Химические формулы новых хиальных добавок: 2-(4''-гексил-2'-хлор-[1,1':4',1"-терфенил]-4-илокси)пропановая кислота (а), 2-((4-циано-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси)пропановая кислота (б) и 6,6'-([1,1'-бинафталин]-2,2'-диилбис(окси)дигексановая кислота (в)

С учетом химического строения указанных систем предполагалось, что при определенных концентрациях смесевые композиции будут однородны и способны выступать как единое целое с точки зрения структуры и фазового поведения.

Были приготовлены смеси мономеров ЦБ-4А и ЦБ-5А с содержанием хиальных допантов 0,5, 2 и 5 % по массе. Для этого мономеры массой 90 мг были растворены в 1,2 мл хлороформа и разделены на 3 равные части, в каждую из которых был добавлен раствор ХД1 и ХД3 в хлороформе, а ХД2 в ТГФ, содержащий 0,20, 0,61 и 1,58 мг. Полученные растворы перемешивали 15 мин и сушили в вакууме до постоянной массы. После этого полученные смеси нагревали на плитке до температуры 100 °C и перемешивали до полного растворения добавки.

Схема ОПЦ-полимеризации представлена на рис. 3. Реакцию проводили по следующей методике: 0,5 г (1,52 ммоль) мономера ЦБ-4А растворяли в 3,5 мл диоксана, к нему добавляли 0,5 мл раствора (диоксана), содержащего 0,0043 г (0,0127 ммоль) ОПЦ-агента (2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбонат) 0,00021 г (0,00127 ммоль) инициатора ДАК.

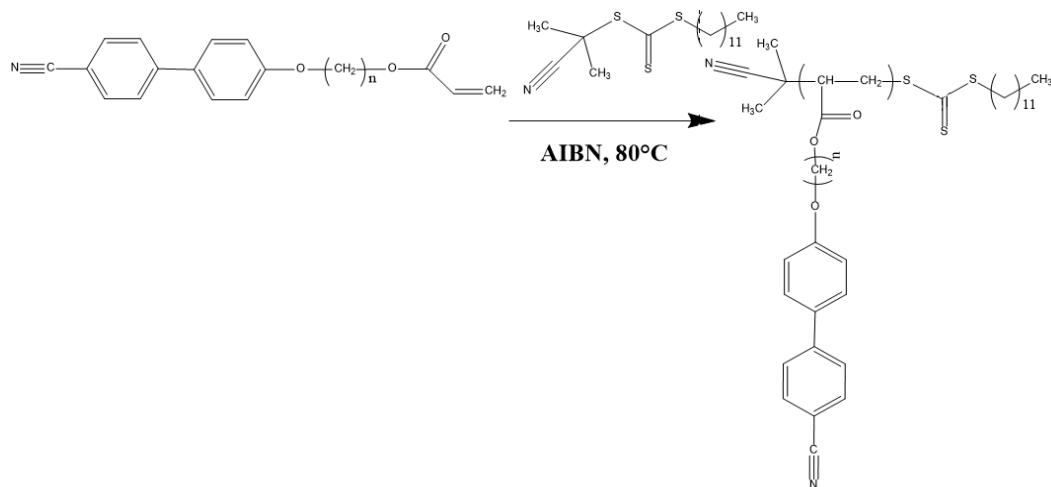


Рис. 3. Схема ОПЦ-полимеризации мономера ЦБ-4А

Полученный раствор переносили в ампулу для полимеризации, дегазировали 3-кратным перемешиванием под вакуумом и запаивали. Полученную смесь помещали на масляную баню при температуре 80 °C на 40 часов. Получившийся полимер выпадал в реакционной смеси (диоксане) в виде маслянистой жидкости. Очистку полимера проводили путем переосаждения.

Смеси полимера поли-[4-(4-циано-4'дифенилокси)бутилакрилата] с ХД2 готовили с содержанием ХД3 0,5, 2, 5, 20 и 30 % по массе. Для этого брали 150 мг полимера (30 мг на одну композицию) и добавляли к ним соответственно 0,20, 0,61 и 1,58, 7,5, 12,8 мг ХД2. Далее полученные смеси нагревали до температуры 100 °C и перемешивали до полной однородности. Полимеризацию мономера ЦБ-5А проводили по следующей методике: 0,105 г (0,3 ммоль) мономера ЦБ-5А растворяли в 1,5 мл хлороформа, вносили 0,0101 г (0,03 моль) ОПЦ агента и 0,002 г (0,0073 ммоль) ХД2. После этого в смесь добавляли 0,00122 г (0,003 ммоль) фотоинициатора – фенилбис(2,4,6- trimетилбензоил)fosфиноксид [4, 5]. полу-

ченную смесь переносили в ампулу и сушили до постоянной массы в вакууме. После этого ампулу вакуумировали и заполнили аргоном. Добавление фотоинициатора и вакуумирование проводили при красном свете [6]. Полученную смесевую композицию нагревали до однородного состояния при 100 °C. Реакцию проводили 24 часа при свете диодной лампы с длиной волны 405 нм и температуре 50 °C.

Мономеры акрилового ряда ЦБ-4А и ЦБ-5А отличают весьма наглядные кривые ДСК (рис. 4).

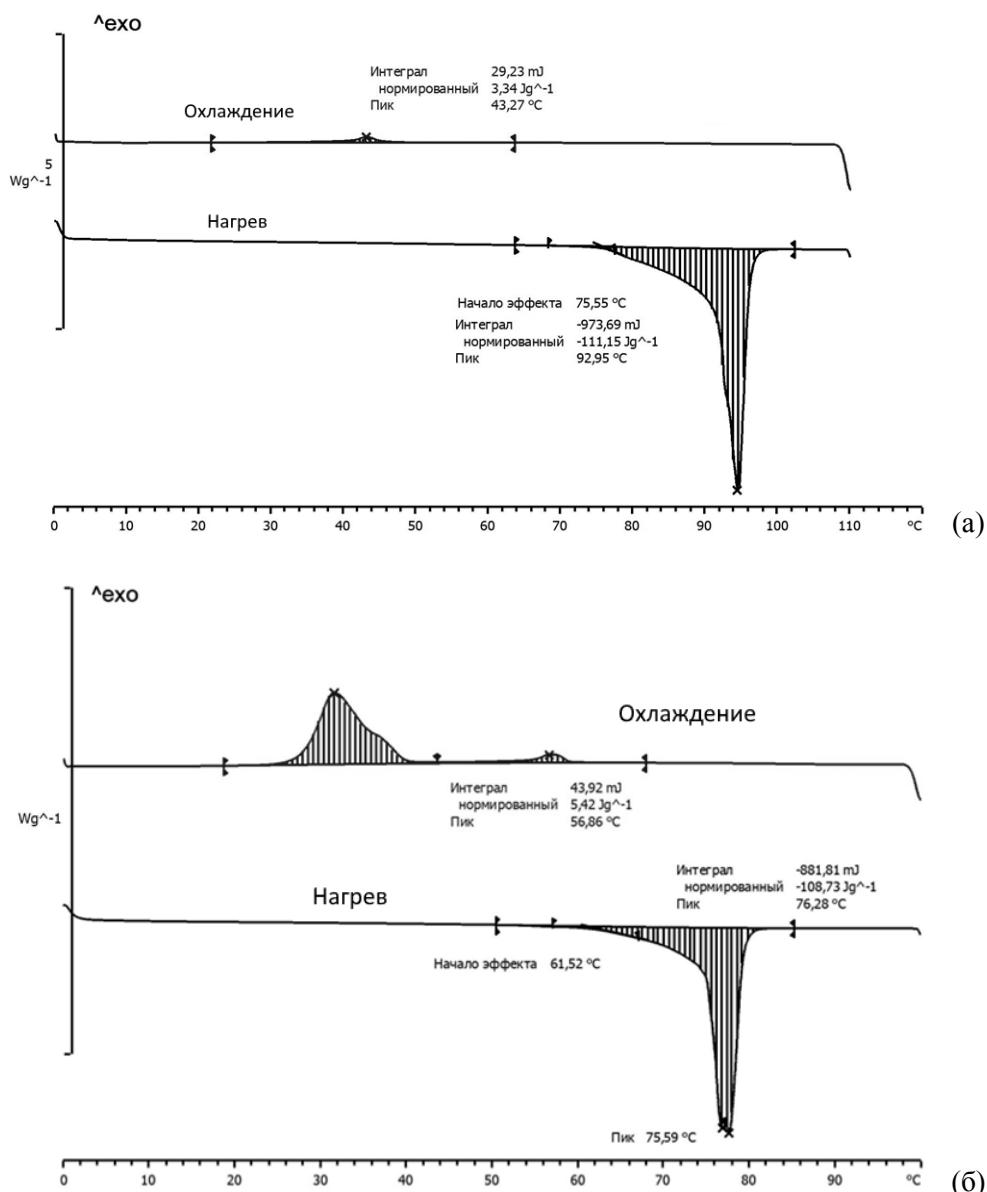
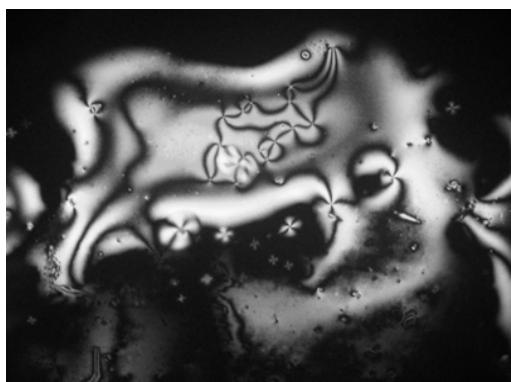
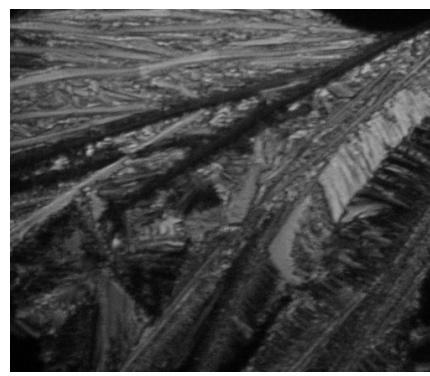


Рис. 4. Кривые ДСК мономеров ЦБ-4А (а) и ЦБ-5А (б)

Хорошо видно, что плавление соответствующих образцов характеризуется одним экзотермическим пиком с энталпийей плавления 109-111 Дж/г. Значения энталпий плавления указывают на характерную для мономеров кристаллическую структуру, которая плавится в изотропный расплав. Одновременно с этим кривые ДСК, полученные при охлаждении образцов из изотропных расплавов, имеют абсолютно иной вид. Существенно ниже температуры плавления появляется небольшой экзотермический пик с энталпийей 29 и 44 Дж/г при 43 и 56 °C для ЦБ-4А и ЦБ-5А соответственно. Оптическая текстура мономеров при комнатной температуре характерна для кристаллов, которые при плавлении образуют изотропную жидкость. На рис. 5 приведены фотографии исходных пленок мономеров, полученные с помощью поляризационного оптического микроскопа, также подтверждающие наличие кристаллической фазы.



(а)



(б)

Рис. 5. Оптические текстуры ЦБ-4А при 43 °С (а) и ЦБ-5А при комнатной температуре (б)

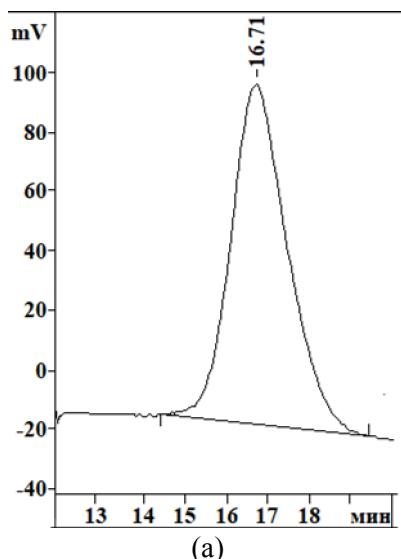
Кривые ДСК, соответствующие смесевым композициям мономеров с ХД были подобны соответствующим кривым исходных мономеров. Это означает, что и в смесевых композициях проявляется монотропный переход в жидкий кристалл из изотропной фазы при охлаждении. Если второй нагрев образца проводить до появления кристаллов при более низких температурах, то при нагревании будет виден переход в изотропный расплав.

При нагревании чистого мономера происходит рост диэлектрической проницаемости до 86 °С, после чего она выходит на плато. Данный переход связан с плавлением чистого мономера, как показано на ДСК на рис. 4.

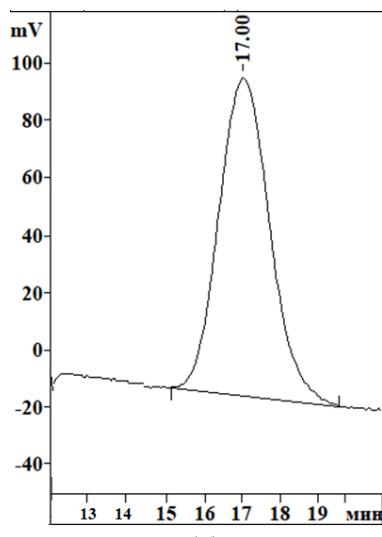
При введении в мономер ХДЗ в количестве 2 % наблюдается резкий рост при температурах немного выше, чем у чистого мономера (около 15 °С). При этом при 86 °С появляется новый пик, что скорее всего связано с влиянием добавки на ориентацию вблизи плавления. При охлаждении происходит резкое падение интенсивности в области температуры 56 °С, что соответствует температуре существования ЖК фазы и последующей кристаллизации смеси.

Сравнение оптических текстур смесевых композиций с текстурами пленок исходных мономеров в нематической фазе позволяет высказать предположение о формировании хиральных нематических структур [3].

Полимеры на основе ЦБ-4А и ЦБ-5А поли-[4-(4-циано-4'дифенилокси)бутилацрилат] и поли-[5-(4-циано-5'дифенилокси)пентилацрилат] получали методом ОПЦ-полимеризации при одинаковых условиях с использованием ОПЦ-агента 2-циано-2-пропил-додецилтритиокарбоната. Синтезированные полимеры были охарактеризованы с помощью гельпроникающей хроматографии (рис. 6).



(а)



(б)

Рис. 6. Гель-хроматограмма полимера ЦБ-4ПАА (а) и п-ЦБ-5А (б)

Полученные полимеры характеризуются четкими пиками с узким молекулярно-массовым распределением.

нием (ММР), равным 1,3 для обоих и молекулярной массой 13900 и 11200 для ЦБ-4ПА и ЦБ-5ПА, соответственно. Методом оптической микроскопии были получены микрофотографии полимеров, из которых следует, что синтезированные методом ОПЦ полимеры имеют нематическую текстуру (*рис. 7*). При добавлении в ЖК полимер ЦБ-4ПА ХДЗ в количестве до 30 масс. % происходит изменение нематической текстуры, но появление характерных хиральных текстур не наблюдается. Далее была проведена реакция полимеризации мономера ЦБ-4А в присутствии хирального допанта методом ОПЦ с применением фотоинициатора в масse.

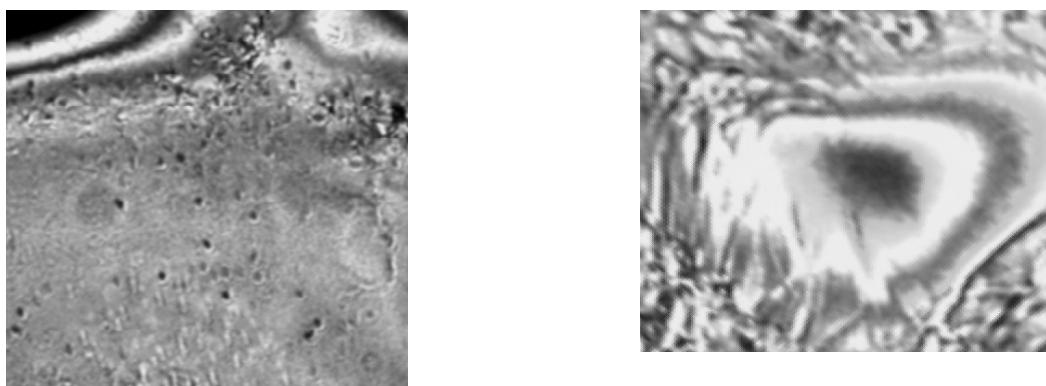


Рис. 7. Структура полимера ЦБ-4ПА (а) и ЦБ-5ПА (б)

Стоит отметить, что реакцию проводили непосредственно в жидкокристаллической фазе мономера. Был получен полимер с ММ, равной 4900 и ММР, равной 1,1. Анализ площадей под пиками на ГПХ кривой реакционной смеси после полимеризации показал, что доля полимера составила 83 %. Таким образом, введение хиральных добавок в полимеры на основе цианобифенилов приводит к смешению без фазового разделения и к изменению нематических текстур, присущих полимерам в чистом виде.

Выводы

В настоящей работе синтезированы жидкокристаллические полимеры методом ОПЦ-полимеризации. Показано, что полученные полимеры имеют узкое молекулярно-массовое распределение и молекулярную массу 13 и 11 кДа. Охарактеризована структура и свойства полученных полимеров. Исследованы смеси полимеров с хиральными добавками и смесей, полученных в условиях полимеризации соответствующих смесевых композиций с мономером. Показано, что внедрение добавки приводит к изменению текстуры без фазового разделения смеси.

Библиография

1. De Gennes P.G., Prost J. *The Physics of Liquid Crystals* // 2nd edition ed. Clarendon Press. 1995. P. 127.
2. Dierking I. *Chiral Liquid Crystals: Structures, Phases, Effects* // *Symmetry*. 2014. V. 6. P. 444-472.
3. Perrier S. *50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization – A User Guide* // *Macromolecules*. 2017. V. 50, N 19. P. 7433–7447.
4. Chen M., Zhong M.J., Johnson J.A. *Light-Controlled Radical Polymerization: Mechanisms, Methods, and Applications* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116, N 17. P. 10167–10211.
5. McKenzie T.G., Fu Q., Uchiyama M., Satoh K., Xu J.T., Boyer C., Kamigaito M., Qiao G.G. *Beyond Traditional RAFT: Alternative Activation of Thiocarbonylthio Compounds for Controlled Polymerization* // *Advanced Science*. 2016. P. 1929–2015.
6. Chen D. *Chiral heliconical ground state of nanoscale pitch in a nematic liquid crystal of achiral molecular dimers* // *Proc. Natl Acad. Sci. USA*. 2013. V. 110. P. 15931–15936.
7. Durga P.O., Yurtseven H., Ashish K. Prajapati M.L., Madhu M.N. *Liquid Crystal Research: Current Trends and Future Perspectives* // Hindawi Publishing Corporation *Advances in Condensed Matter Physics*. 2013. V. 2013. P. 1154–1167.