

УДК 544.25; 544.72

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПЛЕНКИ ПОЛИКАРБОНАТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С НЕМАТИЧЕСКИМ ЖИДКИМ КРИСТАЛЛОМ

© 2018 г. А. М. Паршин^{1,2,*}, В. Я. Зырянов¹, В. Ф. Шабанов¹

¹Институт физики им. Л.В. Киренского, Федеральный исследовательский центр
“Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”

660036 Красноярск, Академгородок, 50/38

²Сибирский федеральный университет

660041 Красноярск, пр. Свободный, 79

*e-mail: parshin@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 29.09.2017 г.

Исследовано структурообразование в поверхностном слое поликарбоната, происходящее при осаждении на пленку нематического жидкого кристалла. Изучены пленки, приготовленные из растворов полимера в дихлорметане, хлороформе или пиридине и высушенные в термовесах при разной температуре и различной продолжительности высушивания. Получены текстуры, которые возникали в процессе роста доменов. Обнаружены эффект ориентации линий дисклинаций в магнитном поле и эффект памяти молекулярного упорядочения после удаления и повторного нанесения слоя жидкого кристалла. Процесс структурообразования проанализирован на основе модели кооперативного взаимодействия молекул жидкого кристалла с полимерными цепями с привлечением механизма адсорбции.

DOI: 10.7868/S230811471801003X

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в полимерах с регулярным строением, надлежащей конформацией и сегментальной подвижностью макромолекул при соответствующих термодинамических условиях формируются надмолекулярные структуры, характеризующиеся укладкой полимерных цепей в пачки, ленты, ламели, кристаллиты, фибриллы или сферолиты. Особенно разнообразно такие структуры проявляются в поликарбонатах [1–3]. Варьируя химический состав и условия приготовления полимеров, получают мелкокристаллические, поликристаллические и высокоорганизованные сферолитные структуры [3]. Структуры можно исследовать оптическими методами и наблюдать с помощью поляризационного микроскопа. Кроме того, поверхностные свойства полимеров обычно существенно отличаются от их объемных свойств [4]. Вблизи полимерной поверхности может возникнуть упорядочение полимерных цепей с планарной или гомеотропной ориентацией. Ориентационный порядок обуславливается стремлением объемных и поверхностных областей полимера к минимуму межфазной энергии и зависит от подвижности молекулярных цепей. При взаимодействии полимера с внешней газообразной, жидкой или твердой средой на его

поверхности могут формироваться надмолекулярные глобулярные, фибриллярные или сферолитоподобные структуры [5]. Наряду с этим поверхностный слой полимерной пленки, полученной из раствора, способен создать на границе раздела фаз потенциальный барьер, препятствующий выходу растворителя наружу [6].

На практике часто используются сэндвичные материалы, представляющие собой слои жидкого кристалла, ограниченные профилированными или гладкими полимерными пленками [7]. Профилирование поверхности пленки приводит к формированию на ней канавок, в которые укладываются молекулы жидкого кристалла, и благодаря дальнему ориентационному порядку планарная поверхностная ориентация передается в объем жидкого кристалла на значительные расстояния. На гладкой подложке в отсутствие взаимодействия жидкого кристалла с поверхностью формируются либо нитевидная текстура, либо шпирен-текстура [8, 9]. Такие текстуры обуславливаются свойствами самих молекул жидкого кристалла укладываться в клиновидные, радиальные или кольцевые конфигурации. Однако в работах [9–11] при исследовании жидких кристалла на гладких полимерных поверхностях, при определенных условиях

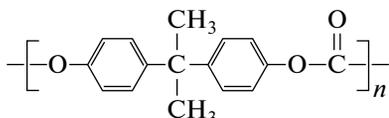
приготовления сэндвича, были обнаружены эффекты, объяснить которые удалось только с учетом взаимодействия жидкого кристалла и полимера. Так, при варьировании температуры в смектических и нематических фазах жидкого кристалла обнаруживался эффект памяти, заключающийся в повторном воспроизведении различных текстур после их разрушения [9]. Эффект памяти существенно зависел от типа растворителя, используемого для приготовления полимерных пленок, и объяснялся пластическим взаимодействием жидкого кристалла с полимерной поверхностью. При охлаждении нематика из изотропной фазы в магнитном [10] или электрическом [11] поле наблюдался эффект памяти ориентационного упорядочения, заключающийся в сохранении ориентации директора жидкого кристалла после выключения поля. Эффект объяснялся взаимодействием молекул нематика с полимерными цепями с привлечением механизма адсорбции [11,12]. Эффект памяти проявлялся также при исследовании жидких кристаллов на фотоиндуцированных полимерах в электрическом поле и был интерпретирован в рамках модели кооперативной переориентации директора и полимерных фрагментов [13,14], базирующейся также на механизме адсорбции. В дальнейшем эффект памяти ориентационного упорядочения наблюдался в жидком кристалле, осажденном на пленку гелеобразного полимера, полученную при испарении растворителя из раствора в присутствии магнитного поля [15], и также интерпретировался с учетом адсорбции.

Недавно нами был обнаружен эффект памяти доменного упорядочения нематических жидких кристаллов на формируемых из растворов пленках поликарбоната [16]. Было показано, что возникновение доменной структуры невозможно объяснить без рассмотрения взаимодействия молекул жидкого кристалла с полимерными цепями. Однако систематически процесс структурирования поверхности полимера под влиянием жидких кристаллов с учетом существующих моделей и механизмов не был изучен.

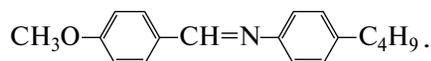
Цель настоящей работы – исследование структурообразования в поверхностном слое пленок ПК, получаемых из раствора в различных растворителях при разных условиях приготовления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

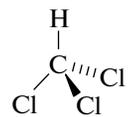
Для исследований использовали ПК на основе бисфенола А [1,2] с $M \sim 45 \times 10^3$, синтезированный в виде гранул (“Sigma-Aldrich Co. LLC”). Химическое строение мономерного звена



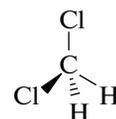
идентифицировали с помощью ИК-спектроскопии. В качестве жидкого кристалла был выбран широко известный нематик 4-метоксибензилден-4'-бутиланилин (МББА) [17]



Растворителями служили дихлорметан (CH_2Cl_2)



хлороформ (CHCl_3)



и пиридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)



Для получения образцов гранулы ПК растворяли в одном из растворителей в концентрации 2 мас.%. Раствор в небольшом количестве наносили на стеклянную пластину методом полива или центрифугированием при комнатной температуре (24 °С). Через несколько секунд на поверхности стекла формировалась полимерная пленка толщиной от 100 нм до нескольких микрон. Пленку высушивали в термовесах при температуре 120, 50 или 24 °С за различные промежутки времени, после чего вновь охлаждали до комнатной температуры. Затем пленку вынимали из термовесов и сразу же на ее поверхность из пипетки осаждали жидкий кристалл в виде капли. Толщина слоя жидкого кристалла составляла от 10 до 100 мкм. В экспериментах с исследованием ориентационных эффектов в процессе формирования текстур жидкого кристалла к образцу прикладывали постоянное магнитное поле $H = 2 \times 10^3$ А/м от электромагнита. Текстуры жидкого кристалла, сформированные на поверхности ПК, исследовали с помощью поляризационного микроскопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены временные зависимости массы p дихлорметана, испаряемого из пленки ПК в термовесах при разной температуре. Такие же зависимости $p(\tau)$ получались при использовании других растворителей. Кривая 1 относится к температуре 120 °С. При высушивании пленки ПК при более высоких температурах, вплоть до температуры стеклования полимера $T = 141$ °С, зависимость $p(\tau)$ совпадала с кривой 1. В связи с этим горизонтальный участок

кривой 1 был принят в качестве нулевой линии отсчета $p(\tau)$. Величины $\Delta p_2 = 30$ мкг и $\Delta p_1 = 90$ мкг, соответствующие расстояниям от нулевой линии отсчета до горизонтальных участков кривых 2 и 3, относящихся к температурам 50 и 24 °С, являются количествами остаточного растворителя в пленке ПК.

Текстуры, которые возникали при осаждении жидкого кристалла на пленки, высушенные из растворов ПК в дихлорметане, хлороформе или пиридине за время $\tau = 0-30$ мин при 120 °С, представлены на рис. 2. При использовании в качестве

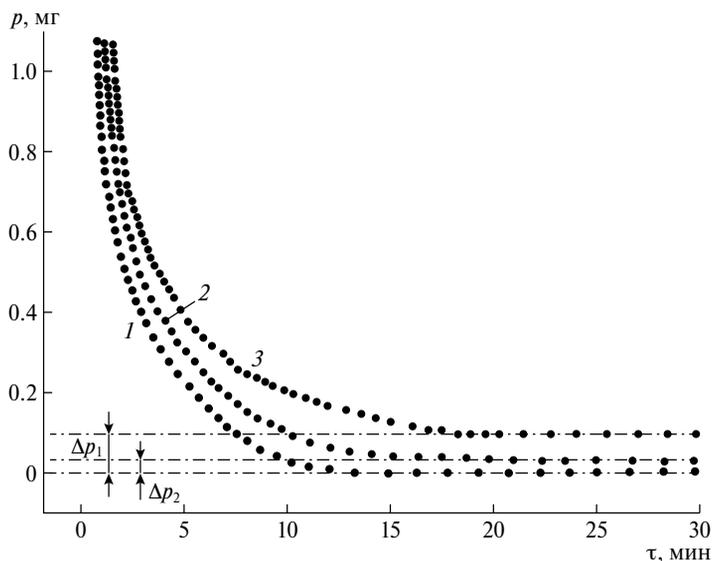


Рис. 1. Изменение массы дихлорметана p в пленке ПК в процессе ее высушивания в термовесах при температуре 120 (1), 50 (2) и 24 °С (3).

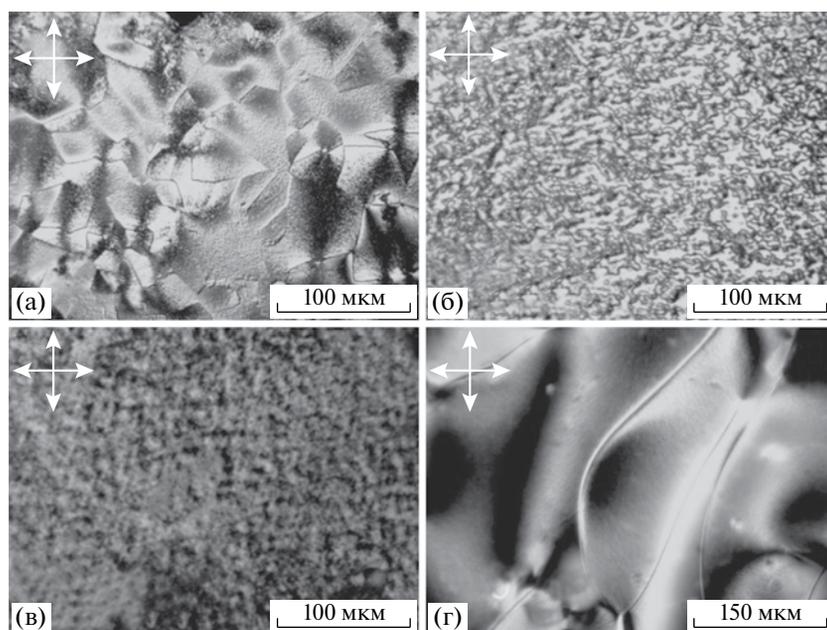


Рис. 2. Микрофотографии текстур, полученных при осаждении МББА на пленку ПК, высушенную при температуре 120 °С в течение 5 мин (а–в) и 30 мин (г) из раствора полимера в дихлорметане (а, г), хлороформе (б) и пиридине (в). Здесь и на рис. 3–5 направления поляризации света показаны стрелками.

растворителя дихлорметана при $\tau < 15$ мин появлялась текстура со слабо выраженными доменами с размерами до 100 мкм (рис. 2а). В случае хлороформа возникала полидоменная текстура (рис. 2б), а в случае пиридина – мелкодоменная текстура без четких границ раздела (рис. 2в). При $\tau > 15$ мин для всех типов растворителей на пленке ПК наблюдалась нитевидная текстура (рис. 2г). Поскольку такая текстура формируется в отсутствие взаимодействия жидкого кристалла с поверхностью [8], полученные при данных условиях приготовления пленки ПК можно считать полностью высушенными.

На рис. 3 представлены текстуры, которые возникали при осаждении жидких кристаллов на пленки ПК, высушенные при 50 °С из растворов полимера в дихлорметане, хлороформе и пиридине. Независимо от времени τ при использовании в качестве растворителя дихлорметана на пленке формировалась текстура с высокоорганизованными доменами с размерами от 50 до 150 мкм (рис. 3а), в случае хлороформа – текстура со слабо выраженными доменами (рис. 3б), а в случае пиридина – мелкозернистая текстура (рис. 3в).

Текстуры, полученные при осаждении жидких кристаллов на пленки ПК, высушенные при 24 °С из растворов в разных растворителях, представлены на рис. 4. При использовании дихлорметана на пленке наблюдалась такая же, как на рис. 3а, но более четко выраженная доменная текстура (рис. 4а).

Такая же текстура, но с более мелкими доменами и высокой дисперсией по размерам, обнаруживалась в случае хлороформа (рис. 4б). Еще более мелкие и слабо выраженные домены на пленке ПК возникали когда растворителем был пиридин (рис. 4в). В целом, как показали дополнительные эксперименты, все текстуры проявлялись независимо от времени высушивания пленки τ и обнаруживались во всем температурном интервале существования нематической фазы МББА (22–47 °С).

Формирование доменных текстур, представленных на рис. 4а, имеет ряд особенностей. Одна из них – домены возникают не сразу после осаждения жидких кристаллов на поверхность ПК, а в течение времени, которое зависит от температуры и влажности окружающей среды, но не зависит от формы поверхности жидких кристаллов и полимерной пленки. На рис. 5 показано последовательное развитие (рост) домена в капле МББА на поверхности пленки ПК. Домен возникает из зародыша и линейно со временем увеличивает свой диаметр d . В скрещенных поляризаторах микроскопа он наблюдается в виде диска с двумя темными полосами поглощения. Из центра домена вдоль его радиуса исходит линия дисклинации, оканчивающаяся на окружности.

Ширина линии дисклинаций зависит от направлений поляризации света. Так, на рис. 6а, на котором представлена текстура, полученная при осаждении МББА на пленку ПК, высушенную

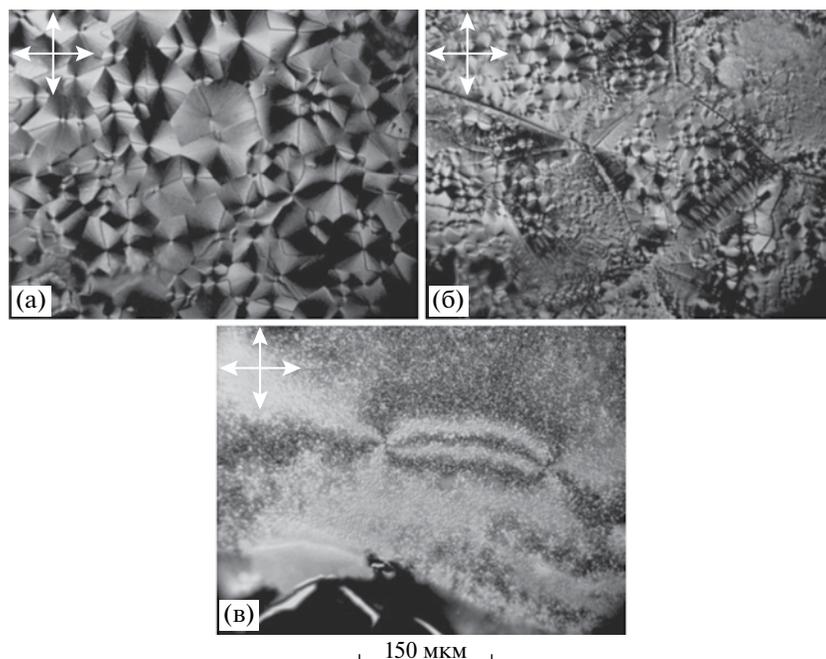


Рис. 3. Микрофотографии текстур, полученных при осаждении МББА на пленку ПК, высушенную в течение 15 мин при температуре 50 °С из раствора полимера в дихлорметане (а), хлороформе (б) и пиридине (в).

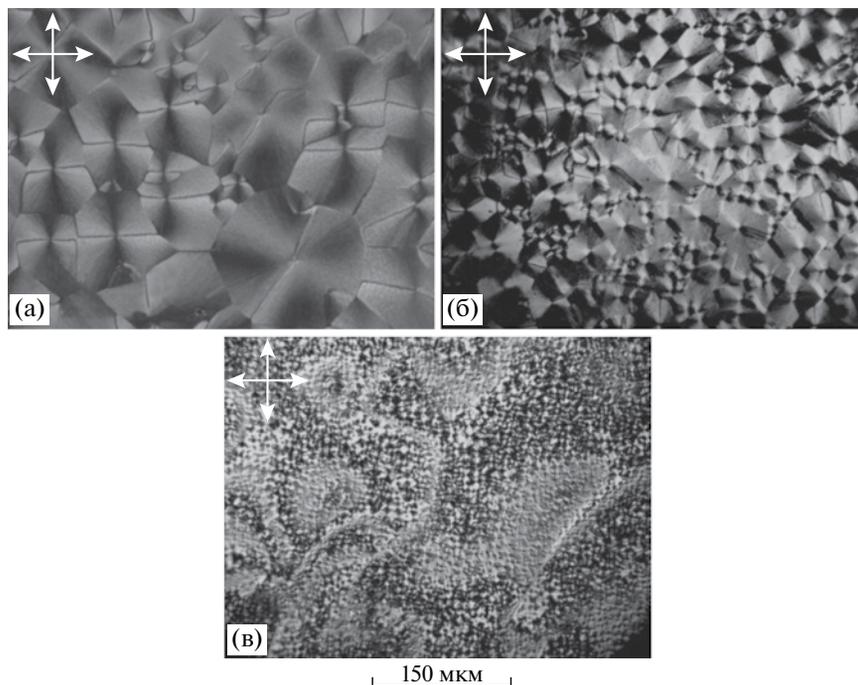


Рис. 4. Микрофотографии текстур, полученных при осаждении МББА на пленку ПК, высушенную в течение 15 мин при температуре 24 °С из раствора полимера в дихлорметане (а), хлороформе (б) и пиридине (в).

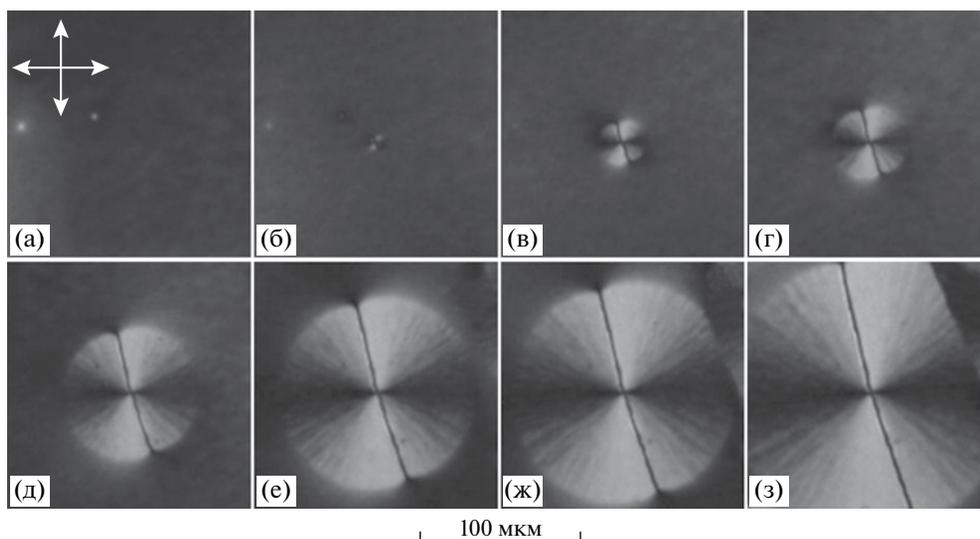


Рис. 5. Микрофотографии домена в процессе его роста в капле МББА на пленке ПК, сформированной из раствора полимера в дихлорметане при температуре 24 °С и влажности 60%. Время роста 0.5 (а), 1.0 (б), 2.0 (в), 5.0 (г), 6.0 (д), 12.5 (е), 14.0 (ж) и 16.0 мин (з).

в течение 30 мин при 24 °С из раствора в дихлорметане, линия дисклиний I в домене узкая. При синхронном повороте скрещенных анализатора и поляризатора на угол 45° (рис. 6б) она становится видимой как широкая полоса I' . В магнитном поле $H = 2 \times 10^3$ А/м, прикладываемом к образцу в процессе его формирования

параллельно пленке ПК, линии дисклиний ориентируются перпендикулярно направлению H и всегда являются узкими.

Другая особенность доменных текстур состоит в том, что после удаления капель жидких кристаллов с поверхностей пленок ПК на них вновь формируются доменные текстуры. Так, на рис. 7а

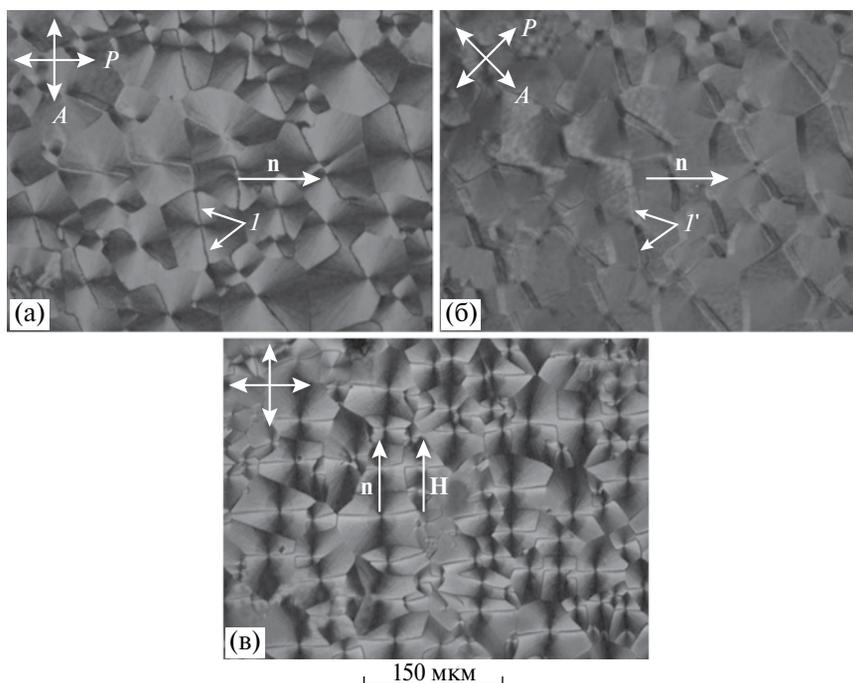


Рис. 6. Микрофотографии текстур с доменами с линиями дисклиний I , I' , полученных при осаждении МББА на пленку ПК, высушенную в течение 30 мин при температуре $24\text{ }^\circ\text{C}$ из раствора полимера в дихлорметане. Оси анализатора A и поляризатора P расположены вертикально и горизонтально (а), синхронно повернуты на угол 45° (б), в – структура сформирована в магнитном поле $H = 2 \times 10^3$ А/м.

представлена доменная текстура, сформированная на пленке ПК, высушенной в течение 5 мин при $24\text{ }^\circ\text{C}$ из раствора в дихлорметане, в скрещенных поляризаторах. Линии дисклиний I и 2 двух отдельных доменов приблизительно прямые. На рис. 7б приведена та же текстура, наблюдаемая в отсутствие поляризаторов. На ней также отчетливо видны линии дисклиний. После удаления этиловым спиртом капли жидкого кристалла с поверхности пленки ПК последняя становится темной в скрещенных поляризаторах (рис. 7в) и выглядит ровной светлой поверхностью при выведении поляризаторов из оптического тракта (рис. 7г). При повторном осаждении капли жидкого кристалла на такую поверхность доменная текстура возникает вновь (рис. 7д, 7е) с той же точкой закрепления ядра, но с другим расположением полос погасания и линий дисклиний I' и $2'$ в доменах. При этом некоторые линии дисклиний ($2'$) становятся извилистыми.

Влияние времени высушивания пленки ПК на формирование текстур свидетельствует о том, что растворитель играет важную роль в данном процессе. По-видимому, поверхностный слой пленки ПК создает потенциальный барьер, который препятствует выходу растворителя наружу. Можно предположить, что при нанесении капли жидкого кристалла на поверхность ПК молекулы нематика

разрушают потенциальный барьер и начинают взаимодействовать с молекулами растворителя в процессе экстракции [18]. Такое предположение вполне обоснованно, поскольку известно [19], что используемый нами растворитель дихлорметан эффективно экстрагирует молекулы нематического жидкого кристалла из капли, эмульгированных в полимерной матрице. Мы полагаем, что экстрагирование молекул растворителя молекулами жидкого кристалла создает избыток растворителя в поверхностном слое и вызывает подвижность полимерных цепей (рис. 8).

Процесс структурирования в поверхностном слое ПК можно рассматривать в следующих направлениях. Во-первых, справедливо предположить, что увеличение подвижности полимерных цепей вызывает кристаллизацию ПК, а жидкий кристалл способствует визуализации его надмолекулярной структуры так же, как, например, он способствует визуализации доменов на поверхности твердого кристалла [20–22]. Действительно, текстуры, представленные на рис. 2–7, сопоставимы со сферолитными и мелкокристаллическими структурами, наблюдаемыми на различных образцах ПК [3]. Более того, формирование текстур с высокоорганизованными доменами осуществляется аналогично росту высокоорганизованных сферолитов из зародышей [1,3]. Однако отсутствие

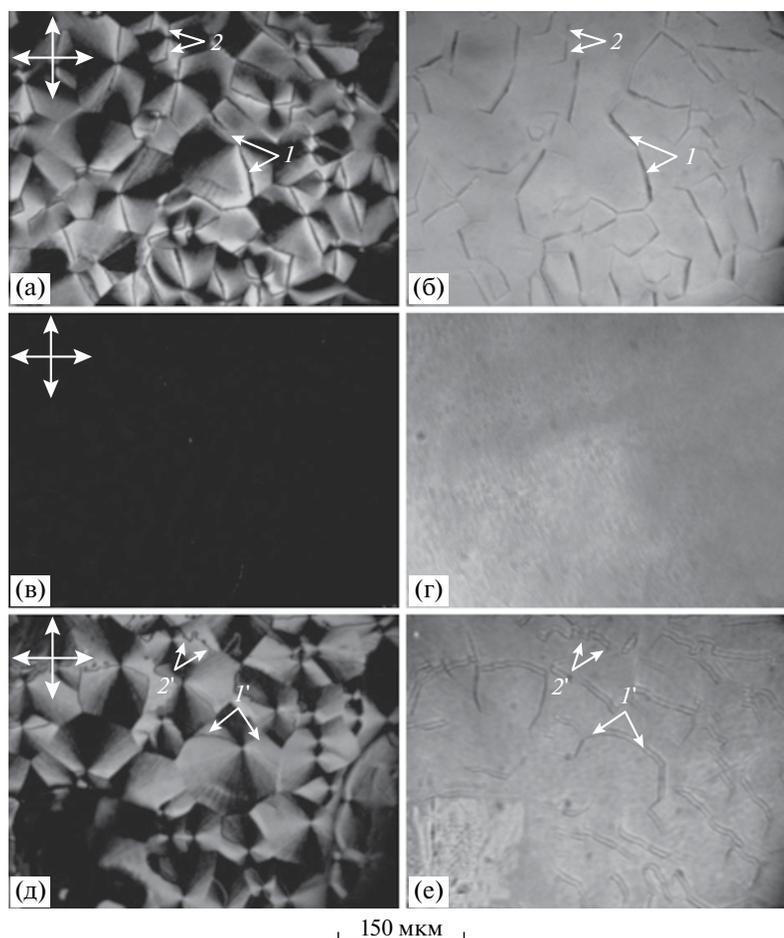


Рис. 7. Микрофотографии пленки ПК, высушенной в течение 5 мин при температуре 24 °С из раствора полимера в дихлорметане: а, б – структура с доменами и линиями дисклиний 1, 2 в капле МББА, осажденной на поверхность пленки; в, г – поверхность пленки после удаления капли; д, е – вновь возникшая структура с доменами и линиями дисклиний 1', 2' после повторного осаждения капли; а, в, д – вид в скрещенных поляризаторах; б, г, е – в отсутствие поляризаторов.

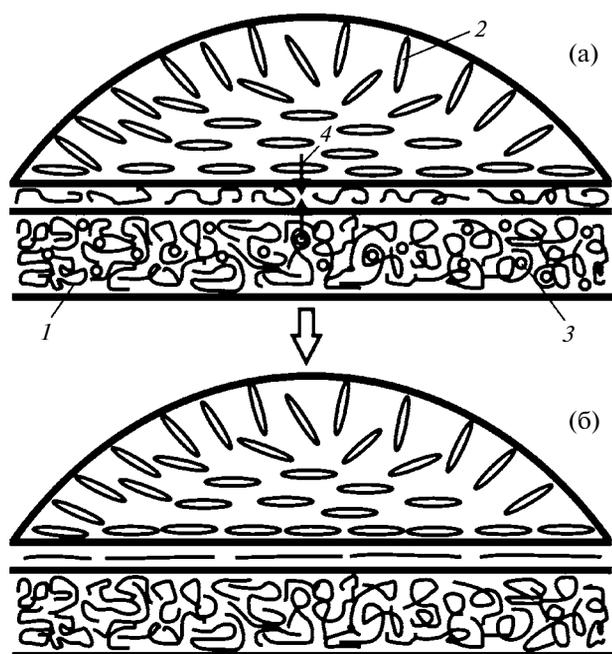


Рис. 8. Схематичное представление процесса формирования структуры жидкого кристалла в поверхностном слое ПК при осаждении капли жидкого кристалла на поверхность (а) и при завершении роста доменов (б). 1 – полимерные цепи, 2 – молекулы жидкого кристалла, 3 – молекулы растворителя, 4 – направления движений молекул жидкого кристалла и растворителя.

текстурных картин при удалении слоя жидких кристаллов с поверхности полимера после формирования доменов при наблюдении с помощью оптического (рис. 7в, 7г), а также электронного микроскопов в дополнительно проведенных нами экспериментах, не позволяет интерпретировать полученные результаты в данном направлении.

Во-вторых, можно допустить, что в поверхностном слое полимерной пленки образуется трехкомпонентная система, содержащая полимер, жидкий кристалл и общий растворитель, при испарении которого в процессе фазового разделения формируется капля жидкого кристалла с радиальной структурой [23]. Однако для осуществления такого процесса количество растворителя в полимерной пленке должно быть значительно больше его остаточного количества, представленного на рис. 1. К тому же в рамках данного предположения трудно объяснить эффект памяти и наличие линий дисклинаций, которые должны подчиняться топологическим законам.

В-третьих, эффект памяти структурного упорядочения, как и эффект, описанный ранее [9–11], должен быть связан с механизмом адсорбции жидких кристаллов на полимерной поверхности. Об этом свидетельствует устойчивость высокоорганизованных доменных текстур, приведенных на рис. 3–7, а также предыдущие наши исследования [16], в которых было показано, что такие текстуры возникают на фоне нитевидной текстуры или шпирен-текстуры, разрушая их в процессе формирования.

В-четвертых, привлечение только механизма адсорбции для выявления причин формирования структур явно недостаточно. Объяснение процессов роста доменов, роста и выпрямления линий дисклинаций, а также способности линий дисклинаций ориентироваться перпендикулярно директору жидкого кристалла и параллельно магнитному полю требует рассмотрения взаимодействия молекул жидких кристаллов с полимерными цепями. Дальнейшее исследование будем вести в данном направлении.

Структурирование поверхности ПК, пригодной для удержания доменной конфигурации жидкого кристалла, можно оценить с помощью энергии E , состоящей из характерной энергии взаимодействия системы полимер–растворитель E_{ps} , энергии притяжения полимерных звеньев E_{pp} , и энергии взаимодействия полимерных звеньев с молекулами нематика E_{plc} : $E = E_{ps} + E_{plc} - E_{pp}$. Для оценки E_{ps} для исследуемых систем была рассчитана константа Хаггинса в уравнении $\eta_{sp}/c = [\eta] + K_H [\eta]^2 c$ [1], где c – концентрация раствора, $\eta_{sp}/c = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ – приведенная вязкость раствора, η и η_0 – вязкость раствора и растворителя, $[\eta]$ – характеристическая

вязкость. Измерив η_{sp} и c , используя стандартную процедуру расчета с экстраполяцией η_{sp}/c к нулевой концентрации полимера [24], мы получили $K_H = 0.43, 0.3$ и 0.13 для растворов ПК в дихлорметане, хлороформе и пиридине соответственно. При высушивании пленки ПК при температуре 120°C количество растворителя в ней не достаточно, чтобы полимерная поверхность пришла в состояние разбавленного раствора с отдельными макромолекулами. Тем не менее, высокое значение K_H и, следовательно, высокие E_{ps} при $E_{ps} + E_{plc} \gg E_{pp} > kT$ для раствора ПК в дихлорметане приводят к формированию структуры со слабо выраженными доменами (рис. 2а). В случае раствора ПК в хлороформе, характеризующегося более низким значением K_H , но еще достаточно высоким E_{ps} , при котором $E_{ps} + E_{plc} \gg E_{pp} > kT$, на поверхности пленки ПК визуализируется полидоменная текстура (рис. 2б). В то же время использование в качестве растворителя пиридина, которому соответствуют низкие значения K_H и E_{ps} , не достаточные для деформации участка полимерной цепи, приводит к возникновению мелкодоменной текстуры без четких границ раздела (рис. 2в). При длительном ($\tau > 15$ мин) высушивании пленки ПК при 120°C происходит полное испарение растворителя, подвижность полимерных цепей в поверхностном слое становится низкой, их взаимодействие с молекулами жидких кристаллов отсутствует, и на полимерной поверхности образуется нитевидная текстура (рис. 2г). При высушивании пленки ПК при температуре 50°C количество остаточного растворителя достаточно для того, чтобы в поверхностном слое пленки ПК возникли подвижные участки. Высокие значения K_H приводят к структурам с доменами при использовании в качестве растворителя дихлорметана (рис. 3а) и хлороформа (рис. 3б), а низкое значение K_H , характерное для пиридина, – к мелкозернистой текстуре (рис. 3в). При высушивании пленки ПК при комнатной температуре количество остаточного растворителя в ней становится большим, и на ее поверхности с помощью жидких кристаллов визуализируются текстуры с доменами, качество которых существенно выше, чем в случае предыдущих методов испарения растворителя, но также зависит от значения K_H (рис. 3).

Процесс роста (рис. 5) и эффект повторного возникновения доменов ЖК на пленке ПК после ее промывки (рис. 7) позволяет сделать следующее предположение. Линия дисклинации в домене возникает при наличии подвижных участков полимерной цепи 1 с адсорбированными перпендикулярно ей молекулами жидкого кристалла 2 (рис. 9). Адсорбированные молекулы стремятся ориентировать полимерную цепь перпендикулярно директору \mathbf{n} , представляющему собой среднюю ориентацию молекул 3 планарного объемного слоя жидких

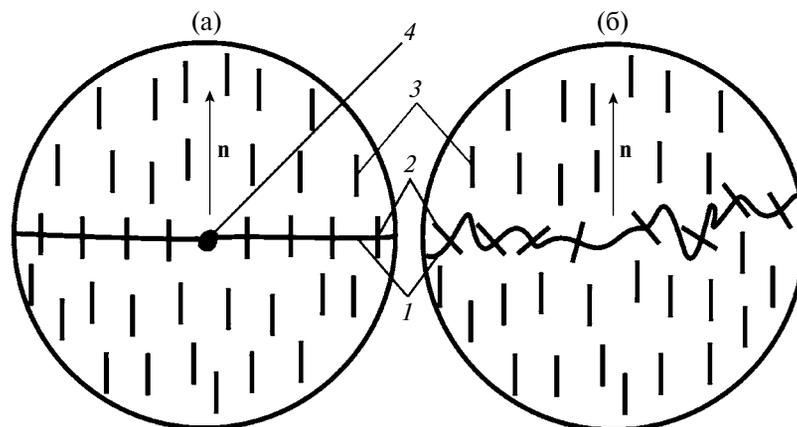


Рис. 9. Схематичное представление распределения молекул в домене жидкого кристалла на поверхности ПК: 1 – полимерная цепь, 2 – адсорбированные на полимерной цепи молекулы жидкого кристалла, 3 – молекулы жидкого кристалла в объеме капли, 4 – полимерный клубок, \mathbf{n} – директор объемного слоя жидкого кристалла. а – молекулярная конфигурация при выпрямленной полимерной цепи, б – конфигурация при извилистой цепи.

кристаллов в капле, с тем, чтобы понизить свободную энергию. Если полимерная цепь свободна, то на ней обязательно найдется изогнутый участок, который совется в клубок, благодаря чему цепь выпрямится, так как конфигурация на рис. 9а энергетически более выгодна, чем конфигурация на рис. 9б. Свитый в клубок 4 участок полимерной цепи окажется ориентирующим центром, вокруг которого начнут упорядочиваться молекулы жидкого кристалла, формируя радиальную структуру. Данный процесс будет происходить медленно из-за молекулярных взаимодействий жидкого кристалла с поверхностью полимера. Вследствие адсорбции молекул нематика на пленке ПК клубок закрепится на поверхности. Адсорбированные молекулы жидкого кристалла визуализируют полимерные цепи. Если их ориентация на полимерных цепях совпадает с направлением директора \mathbf{n} и с направлением анализатора или поляризатора, домен при наблюдении в поляризационный микроскоп окажется узким (рис. 9а), если нет – широким (рис. 9б). Магнитное поле \mathbf{H} , приложенное вдоль пленки ПК, ориентирует молекулы жидкого кристалла в объеме капли, которые, увлекая за собой адсорбированные молекулы, ориентируют полимерные цепи перпендикулярно директору \mathbf{n} (рис. 9б). Поскольку направления \mathbf{H} , \mathbf{n} и адсорбированных молекул совпадают между собой и с направлением поляризации света, в магнитном поле линии дисклинаций узкие. При удалении жидкого кристалла с пленки ПК полимерные цепи освобождаются, но адсорбированные молекулы нематика и точки закрепления клубков остаются прикрепленными к поверхности, и на ней сохраняется память структурного упорядочения. Однако при удалении молекул объемного слоя жидкого кристалла благодаря внешним силам

полимерные цепи вытягиваются и при повторном осаждении нематика остаются извилистыми, как видно из рис. 7 и представлено на рис. 9б.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время изучены надмолекулярные структуры полимеров и активно исследуются их поверхностные свойства, а также свойства жидких кристаллов, контактирующих с полимерными поверхностями. Однако имеется малое количество работ по изучению структур полимеров, формирующихся с помощью жидких кристаллов. В данной статье исследовано структурообразование в поверхностном слое полимера при осаждении нематика МББА на поверхность пленки ПК, высушенной в термовесах при разной температуре и различной продолжительности высушивания. Изучены различные текстуры жидких кристаллов, наиболее привлекательными из которых явились текстуры с высокоорганизованными доменами. Домены формировались в процессе роста и содержали линии дисклинаций, которые выстраивались перпендикулярно директору жидкого кристалла и магнитному полю, прикладываемому в плоскости пленки ПК. Ширина линий дисклинаций зависела от направления поляризации света. Обнаружен эффект памяти, заключающийся в повторном возникновении доменной текстуры после удаления слоя жидких кристаллов. Сопоставить текстуры с надмолекулярными структурами полимера не удалось. Поэтому структурообразование в поверхностном слое ПК оценивалось с помощью энергий межмолекулярного взаимодействия полимера, жидкого кристалла и растворителя. Установлена

связь количества растворителя с подвижностью полимерных цепей. Процесс структурообразования рассмотрен с использованием модели, учитывающей кооперативное взаимодействие молекул нематика с полимерными цепями с привлечением механизма адсорбции. На основе той же модели проведен анализ формирования радиальной конфигурации директора нематика, а также развития, выпрямления и упорядочения линий дисклинаций в доменах. Мы полагаем, что результаты настоящей работы расширят разнообразие поверхностных свойств поликарбоната и в будущем, вполне вероятно, других полимеров.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 15-02-06924 и 16-53-00073).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. М.: Химия, 1967.
2. Козлов П.В., Макарук Л., Фомин В.Н., Ольховский В.И. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 5. С. 770.
3. Козлов П.В., Перепелкин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 5. С. 370.
4. Grishchenko A.E., Cherkasov A.N. Phys. Usp. 1997. V. 40. № 3. P. 257.
5. Зубов П.И., Сухарева Л.А. Структура и свойства полимерных покрытий. М.: Химия, 1967.
6. Повстугар В.И., Козлов В.И., Михайлова С.С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1982.
7. Томилин М.Г. Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. СПб: Политехника, 2001.
8. Dierking I. Textures of Liquid Crystal. Weinheim: Wiley–VCN, 2003.
9. Clark N.A. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 292.
10. Ouchi Y., Feller M.B., Moses T., Shen Y.R. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. № 3. P. 3040.
11. Vetter P., Ohmura Y., Uchida T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. Pt. 2. № 9A. P. L 1239.
12. Jerome B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1992. V. 212. P. 21.
13. Kurioz Y., Reshetnyak V., Reznikov Y. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2002. V. 375. P. 535.
14. Buluy O., Reznikov Y., Slyusarenko K., Nobili M., Reshetnyak V. // Opto-Electron. Rev. 2006. V. 14. P. 293.
15. Parshin A.M., Gunyakov V.A., Zyryanov V. Ya., Shabanov V.F. // Tech. Phys. Lett. 2008. V. 34. P. 571.
16. Parshin A.M., Zyryanov V. Ya., Shabanov V.F. // Liq. Cryst. 2015. V. 42. № 1. P. 57.
17. Kelker H., Scheurle B.A. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1969. V. 8. P. 884.
18. Morrison G.H., Freiser H. Solvent Extraction in Analytical Chemistry. New York: Wiley, 1957.
19. Drzaic P.C. // J. Appl. P 1986. V. 60. № 6. P. 2142.
20. Tikhomirova N.A., Ginsburg A.V. The Behavior of NLC Drop on the Anisotropic Surface / Adv. in Res. and Appl. Oxford: Pergamon Press, 1980.
21. Gunyakov V.A., Parshin A.M., Shabanov V.F. // Liq. Cryst. 2006. V. 33. № 6. P. 645.
22. Gunyakov V.A., Parshin A.M., Shabanov V.F. // Eur. Phys. J. E. 2006. V. 20. P. 467.
23. West J.L. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Ins. Nonlin. Opt. 1988. V. 157. P. 427.
24. Rabek J.F. Experimental Methods in Polymer Chemistry. New York: Wiley, 1983.