

УДК 541.64:535.3

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Коробейникова И. А., Тальрозе Р. В., Шибаев В. П.,
Платэ Н. А.

В статье рассмотрен механизм действия переменного электрического поля на гребнеобразные ЖК-полимеры холестерического типа. Совокупность холестерин- и цианбифенилсодержащих звеньев в составе сополимеров обеспечивает спиральную закрученность надмолекулярной структуры и способность сополимеров к структурным перестройкам под действием электрического поля. Обнаружен эффект полевой раскрутки холестерической спирали, дана интерпретация индуцированному полем фазовому переходу как переходу от холестерического к смектическому типу упорядоченности. Показано, что полимерное строение жидкокристаллов вносит свой вклад и определяет как тип структурных переходов, так и их кинетику.

Способность претерпевать структурные изменения под действием электрического и магнитного полей — характерная особенность веществ, находящихся в ЖК-состоянии [1]. Именно это свойство послужило одним из основных доказательств принадлежности гребнеобразных полимеров с боковыми мезогенными группами к ЖК-соединениям. В настоящее время достоверно установлено, что гребнеобразные полимеры с нематическим или смектическим (слоевым) порядком в расположении боковых групп ориентируются под действием электрического поля в соответствии со знаком анизотропии диэлектрической проницаемости жидкого кристалла, образованного упаковкой боковых мезогенных групп: $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, где ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} — диэлектрические проницаемости ЖК-полимера, измеренные в направлении, параллельном и перпендикулярном оси ориентации мезогенных групп [2, 3].

Изменение ориентации ЖК-полимера вызывает в свою очередь изменение оптических свойств полимерной пленки, при этом различают пластиарную или гомеотропную ориентацию, характеризующиеся параллельным или перпендикулярным расположением боковых цепей макромолекул по отношению к плоскости слоя соответственно.

Расширение круга полимерных систем с управляемыми оптическими свойствами может быть достигнуто переходом к холестерическим полимерам, имеющим спиральную надмолекулярную структуру и, как следствие, характеризующимся свойством селективно отражать свет определенной длины волн. Однако до настоящего времени в литературе полностью отсутствовали работы по изучению влияния электрических полей на структуру и свойства ЖК-полимерных холестериков.

В настоящей работе детально исследуется влияние воздействия электрического поля на некоторые холестерические полимеры с целью установления основных закономерностей их электрооптического поведения и нахождения аналогий и различий между полимерными и низкомолекулярными жидкими кристаллами.

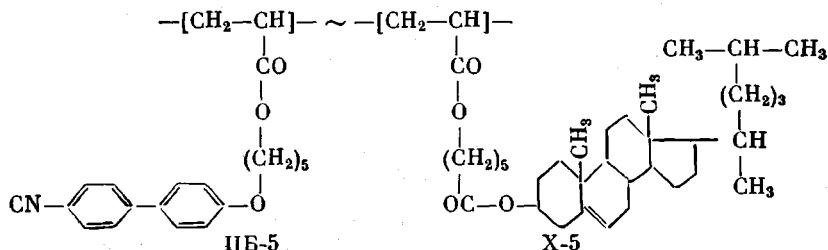
Исследовали ряд акриловых сополимеров различного состава на основе цианбифенил-(ЦБ-5) и холестеринсодержащих (Х-5) мономерных

Таблица 1

Некоторые характеристики сополимеров

Образец, №	Состав сополимера, мол. %		$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	$T_{\text{пр}}^{\circ}$	$\Delta\epsilon$
	X-5	ЦБ-5			
1	52	48	500	128	2,4
2	36	64	550	104	3,2
3	28	72	660	106	3,6
4	21	79	790	103	3,9

звеньев [4, 5] следующего химического строения:



Синтез сополимеров проводили в соответствии с методикой¹, описанной в работе [4].

Состав сополимеров определяли спектрофотометрическим методом по избирательному поглощению групп ЦБ-5 в УФ-области спектра. УФ-спектры снимали в области 250–350 нм на спектрофотометре Р8-100 (Англия), используя растворы сополимеров в дихлорэтане с концентрацией 1,7%. Расчет проводили по известной формуле $D=elc$, где D – оптическая плотность при $\lambda=296$ нм; e – коэффициент экстинкции; l – длина кюветы; c – мольная концентрация звеньев ЦБ-5.

Значения диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ образцов различного состава получали в предположении аддитивности вкладов отдельных звеньев, выбрав в качестве исходных значений экспериментально полученное значение $\Delta\epsilon_0=5,0$ при $f=1$ кГц для цианбифенилодержащего полимера² и величину $\Delta\epsilon$, равную нулю, известную для холестеринсодержащих соединений [6]. Таким образом, для сополимеров $\Delta\epsilon$ рассчитывали по формуле $\Delta\epsilon=\Delta\epsilon_0x$, где x – мольная доля звеньев ЦБ-5.

Спектры селективного отражения света холестерическими полимерными пленками снимали на спектрофотометре «Specord M-40» в области 400–800 нм вблизи температуры прояснения образцов $T_{\text{пр}}$. За длину волны, соответствующую максимуму селективного отражения света $\lambda_{\text{макс}}$ принимали значение λ , отвечающее минимуму в спектре пропускания.

Электрооптические измерения проводили на установке, схема которой описана в работе [1]. Полимер помещали в ячейку сандвичевого типа, состоящую из стекол с внутренней токопроводящей поверхностью. Зазор между стеклами фиксировали тefлоновыми прокладками толщиной 10 мкм. Ячейку устанавливали на нагревательный столик поляризационного микроскопа МИН-8. К ячейке прикладывали переменное электрическое поле (использовали напряжение 20–250 В при частоте 50 Гц). Падающий на образец свет определенной длины волны, соответствующей длине волны селективного отражения света, на выходе регистрировали с помощью фотоэлектронного умножителя, соединенного с самописцем.

Исходную текстуру задавали путем сдвига полимерного расплава, помещенного в электрооптическую ячейку с последующим отжигом полимера в течение 2 ч под давлением вблизи $T_{\text{пр}}$.

При анализе кинетики и механизма процессов, протекающих под действием электрического поля, использовали терминологию, принятую в физике жидкокристаллов, а именно вводили понятия о временах включения процесса τ_{50} и пороговых напряжениях. За время включения τ_{50} принимали время, соответствующее изменению оптического пропускания полимерной пленки в процессе перестройки структуры на 50%. Время выключения отвечает тому же изменению оптических характеристик при выключении электрического поля. За величину порогового напряжения определенного процесса U_0 принимали то минимальное значение напряжения, начиная с которого в системе происходит изменение оптических характеристик.

¹ Часть сополимеров была синтезирована и любезно предоставлена для проведения экспериментов Я. С. Фрейдзоном.

² Измерения диэлектрической проницаемости полимерного жидкого кристалла на основе цианбифенила были по нашей просьбе любезно проведены С. В. Беляевым (НИОПиК).

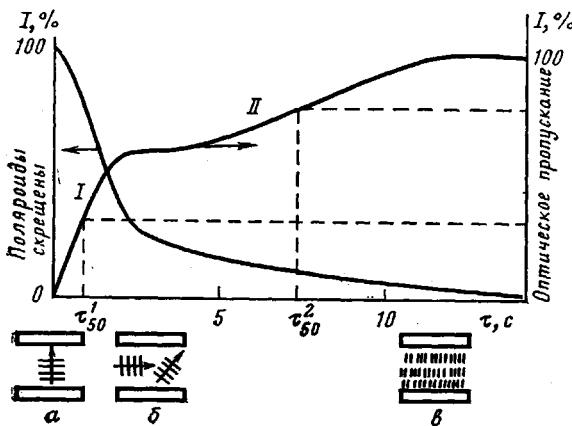


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые изменения оптического пропускания пленки сополимера 3 (табл. 1) под действием электрического поля (толщина пленки 15 мкм, $U=140$ В, $\Delta T=\Delta T_{\text{пр}}-T_{\text{акс}}=5^\circ$): а – исходная планарная текстура (стрелкой показано направление оси холестерической спирал); б – промежуточная конфокальная текстура; в – конечная гомеотропная текстура

Рис. 2. Зависимость порогового напряжения от состава сополимера. Здесь и на рис. 3: I – текстурный переход, II – раскрутка холестерической спиралы

В табл. 1 приведены основные характеристики исследованных сополимеров. Наличие холестеринсодержащих звеньев обеспечивает спиральную закрученность надмолекулярной структуры и, как следствие, селективное отражение света, длина волны которого $\lambda_{\text{макс}}$ зависит от состава сополимера таким образом, что с уменьшением доли звеньев Х-5 она сдвигается в коротковолновую область. Одновременно с этим возрастает анизотропия диэлектрической проницаемости исследованных сополимеров, что обеспечивает возможность перестройки данных систем в электрическом поле.

Приложение электрического поля к планарному слою ЖК-полимера, в котором ось холестерической спиралы (↑) ориентирована перпендикулярно плоскости пленки (рис. 1) и совпадает с направлением приложенного поля и падающего света, вызывает изменение оптического пропускания холестерического полимерного жидкого кристалла. На рис. 1 показана одна из кинетических кривых изменения оптического пропускания для образца 3 с $\lambda_{\text{макс}}=660$ нм (табл. 1). Хорошо видно, что электрическое поле вызывает изменение оптических характеристик полимерной пленки, причем процесс протекает по крайней мере в две стадии, которые мы в дальнейшем обозначаем как стадии I и II, и сопровождается падением двуплучепреломления практически до нуля. Следует отметить, что обе стадии процесса носят пороговый характер, причем величина порогового напряжения зависит от состава сополимера (рис. 2).

Снижение порогового напряжения с увеличением количества звеньев ЦБ-5, как видно из сопоставления рис. 2 и данных табл. 1, связано с соответствующим ростом $\Delta \epsilon$. Такой характер зависимости указывает на существенную роль диэлектрического взаимодействия жидкого кристалла с полем в механизме протекающих процессов. Дополнительный анализ зависимости времен включения от величины приложенного напряжения электрического поля (рис. 3) по аналогии с обнаруженным ранее для нематического гомополимера линейным характером зависимости обратного времени включения от квадрата напряжения [7] позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемое изменение оптических характеристик полимерных пленок является именно полевым эффектом (стадия I) и не связано с протеканием электрического тока через полимерный образец.

Возникает вопрос, какого типа структурные превращения соответствуют наблюдаемым оптическим изменениям. Исследование структурно-оптических характеристик пленки на завершающей стадии процесса по-

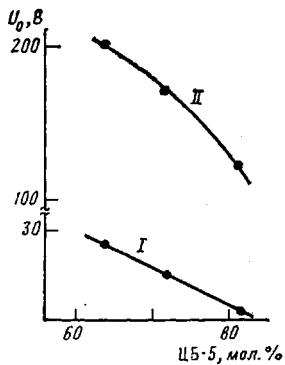


Рис. 2

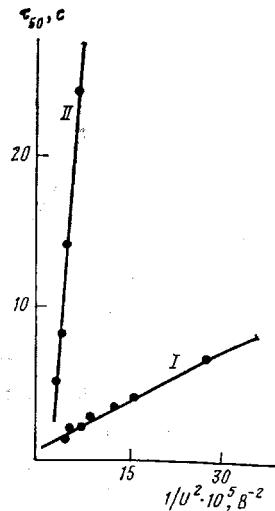


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость времен включения процессов от величины, обратной квадрату приложенного напряжения

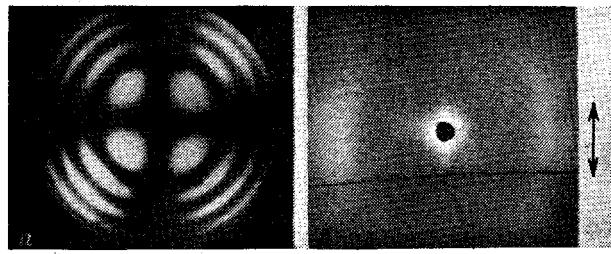


Рис. 4

Рис. 4. Структура гомеотропно ориентированного сополимера 3: а — коноскопическая фотография; б — текстуррентгенограмма (стрелкой показано направление ориентации боковых мезогенных групп)

казало, что в результате действия электрического поля полимерная пленка в оптическом отношении становится эквивалентной оптически одноосному монокристаллу с оптической осью, совпадающей по направлению с направлением падающего света (коноскопическая картина показана на рис. 4). При этом структура пленки становится гомеотропной (рис. 1, падение двулучепреломления), в которой боковые цепи макромолекул ориентированы в направлении действия поля (текстуррентгенограмма на рис. 4), т. е. так, как в исходной пленке была ориентирована ось холестерической спирали (рис. 1). Таким образом, приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что электрическое поле раскручивает холестерическую спираль, переводя полимер из холестерического состояния в ЖК-фазу другого типа.

По аналогии с низкомолекулярными жидкими кристаллами можно предположить, что раскрутка холестерической спирали в случае положительного значения Δe возможна лишь при взаимно перпендикулярном расположении оси спирали и направления электрического поля [1]. Это означает, что первая стадия процесса должна быть связана с наклоном оси холестерической спирали и переходом ее в плоскость пленки. Действительно, на первой стадии процесса нарушается однородность образца, возникает так называемая конфокальная текстура, рассеивающая свет и

Таблица 2

Влияние ММ сополимера на времена ориентации при $U = 130$ В

Состав сополимера, мол. %		$[\eta]^*$, дл/г	\bar{P}_n	T°	τ_{50}^1	τ_{50}^2
X-5	ЦБ-5				с	с
17	83	0,06	60	95	1,0	1,0
		0,10	230		1,0	4,5
21	79	0,05	50	82	1,0	16
		0,07	80		1,5	97
		0,09	160		1,0	138

* Характеристическая вязкость измерена в растворе дихлорэтана при 25°.

Таблица 3

**Энергия активации процесса раскрутки холестерической спиралей
для сополимеров различной степени полимеризации
(Состав соответствует сополимеру 4)**

Образец, №	$[\eta]$, дл/г	\bar{P}_n	E_a , кДж/моль	Образец, №	$[\eta]$, дл/г	\bar{P}_n	E_a , кДж/моль
1	0,05	50	240	3	0,07	80	200
2	0,06	60	200	4	0,09	160	200

вызывающая помутнение исходно прозрачной полимерной пленки. Следовательно, можно предположить следующую схему структурных перестроек, происходящих в холестерических полимерах гребнеобразного строения с $\Delta\epsilon > 0$ под действием электрического поля: квазипланарная холестерическая текстура \rightarrow конфокальная холестерическая текстура \rightarrow гомеотропная текстура. Первая стадия процесса представляет собой текстурный переход, в то время как вторую стадию следует уже рассматривать не только с позиций текстурных превращений, но и как фазовый переход.

Известно, что индуцированный внешним полем фазовый переход типа холестерик \rightarrow нематик известен и в низкомолекулярных нематохолестерических смесях. Однако в случае гребнеобразного полимера образующаяся в результате раскрутки спирали мезофаза существенно отлична от нематической. Наличие малоугловых экваториальных рефлексов на рентгенограмме переориентированного полем полимера (рис. 4) свидетельствует об образовании смектической мезофазы со слоевым порядком в расположении боковых мезогенных групп, т. е. в отличие от низкомолекулярных систем в полимерах электрическое поле индуцирует фазовый переход холестерик \rightarrow смектик.

Специфическое цепное строение макромолекул гребнеобразных холестерических полимеров вносит свой вклад не только в изменение типа структурно-фазовых переходов, но и существенным образом сказывается на кинетике процессов переориентации. Рассмотрим характеристические времена включения отдельных стадий обсуждаемого процесса на примере сополимера 4 (табл. 1) различной ММ (табл. 2). Из табл. 2 хорошо видно, что если время текстурных перестроек на первой стадии процесса практически не зависит от степени полимеризации, то увеличение длины полимерной цепи сопровождается ростом времени раскрутки холестерической спирали на второй стадии процесса, так же как в случае полевого эффекта в полимерном нематике [8].

Время раскрутки спирали возрастает с понижением температуры по экспоненциальному закону, что позволило оценить энергию активации второй стадии процесса. Рассчитанные значения E_a приведены в табл. 3. Высокие значения E_a , не зависящие от степени полимеризации, весьма характеристичны для целого ряда релаксационных процессов в акриловых полимерах, контролируемых сегментальным движением макромолекулярных цепей. Можно предполагать, что, как и в случае переориентации гребнеобразных нематических и смектических полимеров [8], кинетический контроль за процессом раскрутки холестерической спирали, образованной упаковкой боковых мезогенных групп, осуществляют сегменты макромолекул. Рост времени раскрутки с увеличением длины полимерной цепи (табл. 2) в свою очередь указывает, что макромолекула как целое также принимает участие в процессе перестройки структуры жидкого кристалла.

Особенности обратного перехода. Следует отметить, что рассматриваемый процесс обратим, и при выключении поля система релаксирует к исходному состоянию. Кривая изменения прозрачности образца, приведенная на рис. 5, а, отражает ход релаксационного процесса. S-образный характер этой кривой свидетельствует о том, что обратный переход происходит через стадию зародышебразования.

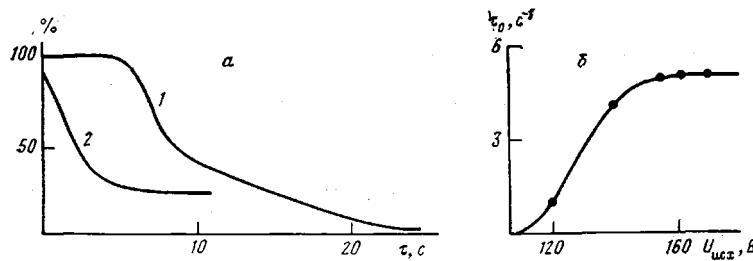


Рис. 5

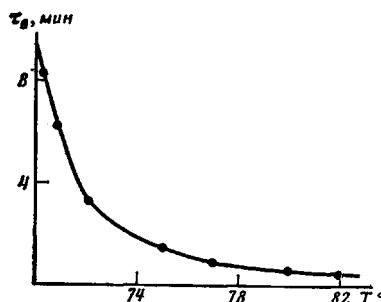


Рис. 6

Рис. 5. Кривые изменения оптического пропускания пленки сополимера 3 в процессе релаксации при $\Delta T = 6^\circ$ при исходных напряжениях электрического поля 130 (1) и 100 В (2) (а) и зависимость времени индукции от напряжения исходного электрического поля (б)

Рис. 6. Зависимость времени индукции в процессе релаксации для сополимера 4 от температуры

За время индукции τ_0 в ориентированном гомеотропно слое смектического жидкого кристалла происходит зарождение дефектов, на которых начинается процесс закручивания холестерической спираль. Время индукции существенно зависит от напряжения электрического поля, при котором происходила исходная раскрутка спирали (рис. 5, б). При достаточно низких напряжениях в макроскопически ориентированных образцах, по-видимому, сохраняются небольшие спиральные участки, поэтому релаксационный процесс в этом случае не имеет индукционного периода (рис. 5, а, кривая 2). По мере увеличения напряжения число дефектов убывает, что сопровождается увеличением времени индукционного периода. В пределе это так называемое время памяти ориентированного состояния сохраняет постоянное значение, что свидетельствует уже об отсутствии дефектов в макроскопически ориентированном гомеотропном образце.

Релаксация к исходной планарной текстуре с осью спирали, ориентированной перпендикулярно плоскости пленки, очень затруднена, поэтому на начальной стадии процесса релаксации формируется конфокальная холестерическая текстура, которую длительным отжигом удается перевести в исходное состояние.

Необходимо отметить, что период индукции сильно зависит от температуры (рис. 6), что позволяет увеличить время памяти охлаждением образца и в пределе «запомнить» созданную полем структуру в пленке, охлажденной ниже температуры стеклования полимера.

Таким образом, с помощью переменного электрического поля удалось осуществить текстурные превращения и раскрутку холестерической спирали в гребнеобразных холестерических полимерах акрилового ряда. Наблюдаемые структурные перестройки в качественном отношении аналогичны электрооптическим эффектам, известным для нематохолестерических низкомолекулярных смесей. Обнаруженные специфические структурные и кинетические особенности процесса переориентации обусловлены в первую очередь цепным строением макромолекул, химически связывающих мезогенные группы, которые обеспечивают спиральное упорядочение полимерного жидкого кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидкких кристаллов. М., 1978.
2. Шибаев В. П., Костромин С. Г., Тальрозе Р. В., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 5. С. 1147.
3. Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2467.
4. Костромин С. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1982.
5. Freidzon Ya. S., Boiko N. I., Shibaev V. P., Platé N. A. // Polymeric Liquid Crystals/Ed. by Blumstein A. 1984.
6. Беляев С. В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ. 1978.
7. Tal'roze R. V., Kostromin S. G., Shibaev V. P., Platé N. A., Kresse H., Sauer K., Demus D. // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1981. V. 2. P. 305.
8. Тальрозе Р. В., Синицын В. В., Коробейникова И. А., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 5. С. 1147.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25.XI.1985

ELECTROOPTICAL EFFECTS IN COMB-LIKE LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS

Korobeinikova I. A., Tal'roze R. V., Shibaev V. P., Platé N. A.

Summary

The mechanism of action of the alternating electrical field on comb-like LC polymers of the cholesteric type is discussed. The combination of cholesterin- and cyano-biphenyl-containing units in copolymers composition provides the helix twisting of the supermolecular structure and capacity of copolymers to structural rearrangements under the action of electrical field. The effect of the field untwisting of the cholesteric helix has been discovered. The phase transition induced by the field is interpreted as the transition from the cholesteric type of ordering to the nematic one. The polymer structure of LC is shown to affect both the type of structural transitions and their kinetics.