

УДК 541.64:535.557

**ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ  
ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ИЗОТРОПНОЙ ФАЗЕ  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА С МЕЗОГЕННЫМИ  
ГРУППАМИ В БОКОВОЙ ЦЕПИ**

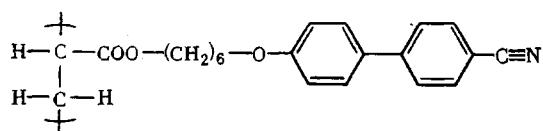
Рюмцев Е. И., Агафонов М. А., Цветков В. Н.

Исследовано электрическое двойное лучепреломление (эффект Керра) в изотропной фазе термотропного жидкокристаллического гребнеобразного полиакрилового полимера с цианбифенильными группами в боковых цепях. Установлено наличие предпереходных эффектов, проявляющихся за несколько градусов до температуры перехода вещества в нематическое состояние как в его равновесных электрооптических свойствах, так и в релаксационных явлениях. На основании сопоставления электрооптических свойств полимера и его низкомолекулярных аналогов сделаны выводы о механизмах движения полимерной цепи, ответственных за электрическое двойное лучепреломление. Обнаружены два механизма дисперсии эффекта Керра, имеющих различную природу и характеризующихся неодинаковыми абсолютными значениями времен релаксации и характером их зависимости от температуры.

Флуктуации ориентационного порядка определяют предпереходные явления, характерные для изотропной фазы низкомолекулярных мезогенных жидкостей вблизи температуры  $T_o$  их перехода в ЖК-состояние [1, 2]. Многочисленные исследования этих явлений методом электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ, эффект Керра) показали, что эффект Керра в предпереходной области низкомолекулярных жидких кристаллов не только качественно, но и количественно отражает электрооптические и диэлектрические свойства того же вещества в ЖК-состоянии [3, 4]. Учитывая это, представляется перспективной и актуальной задача обнаружения предпереходных явлений в изотропной фазе высокомолекулярных ЖК-соединений с целью использования данных явлений для изучения процессов молекулярной ориентации и упорядочения в полимерных жидких кристаллах. В единственной до настоящего времени работе [5], выполненной в этом направлении, методом ЭДЛ были обнаружены предпереходные явления в изотропном расплаве гребнеобразного полиметакрилата с мезогенными группами в боковых цепях.

В настоящей работе также изучается эффект Керра в изотропной фазе гребнеобразного (полиакрилового) полимера с мезогенными боковыми цепями. Однако эти исследования существенно отличаются от выполненных в работе [5] по крайней мере в трех отношениях.

1. Мономерное звено выбранного для исследования полимера ПА-6 (температура перехода из нематического в изотропное состояние  $T_o=128^\circ$ )



содержит в боковой цепи мезогенное цианбифенильное ядро, большой дипольный момент которого  $\mu=5,2D$  [6] направлен вдоль продольной (optической) оси ядра. Такая молекулярная структура обеспечивает большое по величине ЭДЛ, что позволяет исследовать дипольные механизмы релаксации эффекта Керра на молекулярном уровне.

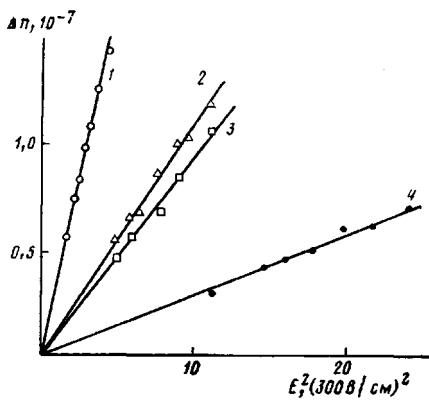


Рис. 1

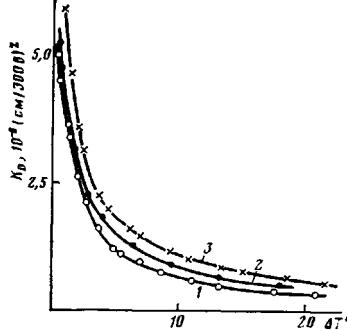


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины двойного лучепреломления  $\Delta n$  от квадрата напряженности электрического поля  $E^2$  при  $\Delta T = T - T_0 = 1,3$  (1, 3) и  $5,5^\circ$  (2, 4) и  $f = 3 \cdot 10^4$  (1, 2) и  $1 \cdot 10^7$  Гц (3, 4)

Рис. 2. Зависимость равновесной постоянной Керра  $K_0$  от температуры  $\Delta T = T - T_0$  в изотропной фазе полимера ПА-6 (1), а также низкомолекулярных гексилцианобифенила (2) и пентилицианобифенила (3)

2. Кроме полимера ПА-6 ( $M \approx 3 \cdot 10^4$ , характеристическая вязкость в дихлорэтане  $[\eta] = 14 \text{ см}^3/\text{г}$ ) в работе изучается ЭДЛ в изотропной фазе низкомолекулярных нематогенов, молекулярная структура которых  $C_nH_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$  ( $n=5$  и 6) сходна со структурой боковой цепи полимера. Сопоставление электрооптических свойств полимера и его низкомолекулярных аналогов («мономеров») позволяет делать выводы о механизме движения полимерной цепи, ответственного за наблюдаемый эффект Керра.

3. В отличие от работы [5] применяемая методика [7] позволяет изучать кинетику дипольной ориентации в полимере и мономере на молекуларном уровне.

Эффект Керра исследовали в ячейке с плоскопараллельными алюминиевыми электродами длиной 1,0 см. Исследуемый полимер помещали на один из электродов, ячейку нагревали до температуры, превышающей  $T_0$ , и с помощью прижимных винтов и стеклянных прокладок устанавливали необходимый (0,03 см) зазор между электродами. Торцы ячейки закрывали тонкими стеклянными пластинками, которые удерживались на электродах капиллярными силами.

При проведении измерений кювета находилась в воздушном термостате, температуру в котором задавали масляным термостатом. Температуру исследуемого образца поддерживали с точностью до  $0,1^\circ$  и измеряли термопарой медь — константан.

Электрическое двойное лучепреломление  $\Delta n$  измеряли в синусоидальном поле с частотой  $f$  от  $10^3$  до  $10^7$  Гц и напряженностью  $E$  до  $2 \cdot 10^3$  В/см. С целью исключения нагревания вещества электрическим полем высокой частоты использовали последовательность импульсов синусоидального напряжения с длительностью 2 мс и частотой следования 10 Гц. Измеряемый эффект характеризовали постоянной Керра  $K = -\Delta n/E^2$ . Для измерений температурных и частотных зависимостей  $K$  применяли описанную ранее методику [7], принцип работы которой основан на модуляции эллиптической поляризации света и компенсации ЭДЛ поворотным эллиптическим компенсатором, вносящим разность фаз  $\delta_0 = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 2\pi$ . Источником света служил Не-Не-лазер с длиной волны  $\lambda = 632,8$  нм.

Кроме того, в работе исследовали кривые нарастания и спада ЭДЛ в поле прямоугольных электрических импульсов постоянного напряжения, длительностью до 2 мс, частотой следования 1—10 Гц и амплитудой до  $2 \cdot 10^3$  В/см. Длительность фронтов электрического импульса, формированного генератором Г5-7А, не превышала  $10^{-7}$  с. Оптический импульс преобразовывали фотоумножителем ФЭУ-14 в импульс фототока  $I(t)$ , зависимость которого от времени регистрировали на экране запоминающей электронно-лучевой трубки осциллографа С8-13. Постоянная времени на-грузки ФЭУ не превышала  $10^{-6}$  с. Зависимость приведенного ЭДЛ  $\Delta n(t)/\Delta n_0$  от времени  $t$  определяли из осциллограмм фототока  $I(t)$  с использованием соотношения

$$\Delta n(t)/\Delta n_0 = [I(t)/I_0]^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\Delta n_0$  и  $I_0$  — равновесные значения ЭДЛ и фототока.

Абсолютные значения  $\Delta n_0$  находили с использованием поворотного эллиптического компенсатора. При всех измерениях в изотропно-жидких расплавах ПА-6 и

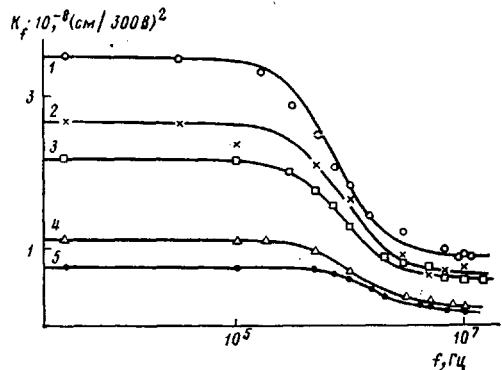


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость постоянной Керра  $K_f$  от частоты электрического поля  $f$  в изотропной фазе ПА-б при  $129,3$  (1);  $130,0$  (2);  $130,8$  (3);  $133,5$  (4) и  $136,7^\circ$  (5). Сплошные линии – теоретические кривые по уравнению (2)

Рис. 4. Зависимость времен релаксации ЭДЛ  $\tau_1$  (1) и  $\tau_2$  (2) от температуры  $\Delta T = T - T_0$ . I – нарастание, II – спад эффекта

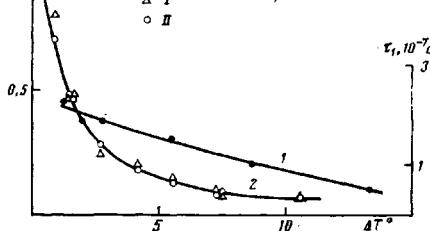


Рис. 4

мономеров выполнялся закон Керра – пропорциональность ЭДЛ квадрату напряженности поля. Все значения  $K$ , обсуждаемые ниже, были определены из наклонов экспериментальных зависимостей  $\Delta n$  от  $E^2$  (рис. 1).

В изотропно-жидкой фазе как полимера, так и мономеров ЭДЛ положительно в отличие от того, что наблюдалось для веществ аналогичной структуры в разбавленных растворах, где эффект Керра оказался для мономера положительным, тогда как для полимера – отрицательным [8]. Этот факт имеет важное значение, поскольку указывает на существенное различие в механизмах дипольной ориентации полимерной цепи в разбавленном растворе и в массе полимера. В растворе ориентация происходит по механизму крупномасштабного движения цепи, когда полярная макромолекула в электрическом поле вращается как целое, что вызывает ориентацию ее боковых мезогенных цепей нормально к полю и создает отрицательную оптическую анизотропию в растворе. Напротив, в массе полимера крупномасштабное движение в значительной степени ограничено, и молекулярная ориентация в электрическом поле может осуществляться лишь путем локального (мелкомасштабного) движения полярных боковых мезогенных групп, ориентирующихся параллельно полю, что приводит к положительной анизотропии расплава. Этот механизм ориентации аналогичен механизму ориентации полярных молекул мономера как в растворе, так и в массе вещества, где наблюдается положительный эффект Керра.

Сходство в механизмах молекулярного движения в массах полимера и мономеров проявляется и в температурной зависимости измеряемых постоянных Керра. Равновесные постоянные Керра  $K_0$  (измеренные в низкочастотных полях  $f < 10^4$  Гц) резко возрастают при приближении температуры к точке фазового перехода изотроп – нематик  $T_0$  (рис. 2). Из приведенных на рис. 2 зависимостей видно, что не только характер температурной зависимости, но и величины равновесного ЭДЛ в изотропных фазах ПА-б и его низкомолекулярных аналогов оказываются близкими. Это значит, что основная цепь полимерной молекулы в равновесных условиях не оказывает значительного влияния ни на флуктуации ориентационного порядка в изотропной фазе полимера, ни на характер движения мезогенных полярных боковых групп макромолекулы в электрическом поле. Полученный результат иллюстрирует активную роль, которую в предпереходных явлениях играет ориентационное взаимодействие мезогенных ядер полимера, отдаленных гибкими метиленовыми участками от основной цепи.

При частотах синусоидального поля  $f > 5 \cdot 10^4$  Гц в изотропной фазе ПА-б проявляется сильная дисперсия ЭДЛ. Оставаясь положительным по знаку, с ростом частоты эффект уменьшается по величине, достигая при

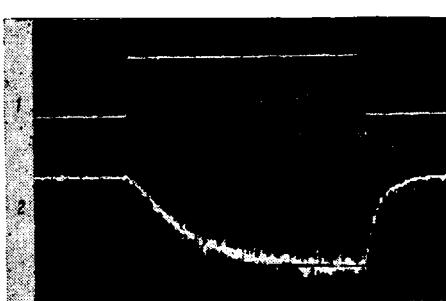


Рис. 5

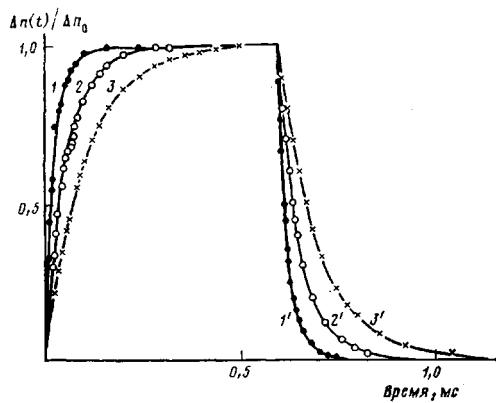


Рис. 6

Рис. 5. Вид осциллограмм электрического импульса (1) и импульса фототока (2) при  $130^\circ$

Рис. 6. Зависимости приведенного ЭДЛ  $\Delta n(t)/\Delta n_0$  от времени  $t$  при  $T=132,2$  (1, 1');  $129,6$  (2, 2') и  $128,3^\circ$  (3, 3'). 1-3 - нарастание, 1'-3'' - спад эффекта

$f \sim 10^7$  Гц некоторого предельного значения  $K_\infty$ . Соответствующие дисперсионные кривые, полученные при различных температурах, приведены на рис. 3. Примененный нами «компенсационный» метод [7] в синусоидальном поле фиксирует частотную зависимость  $K_f$ , вызванную только механизмами дипольной ориентации [9]. Поэтому дисперсионные кривые рис. 2 означают наличие дипольной релаксации в изотропной фазе изучаемого здесь полимера ПА-6. В соответствии с этим для количественного обсуждения дисперсионных кривых рис. 3 используется соотношение Дебая — Лоренца, описывающее процесс дипольной релаксации эффекта Керра

$$K_f = K_\infty + \frac{K_0 - K_\infty}{1 + 4\pi^2 f^2 \tau_1^2} \quad (2)$$

Как видно из результатов, представленных на рис. 2, дисперсионные кривые количественно аппроксимируются уравнением (2) и по экспериментальным данным позволяют определить температурную зависимость времени дипольной релаксации  $\tau_1$ . Последняя приведена на рис. 4 (кривая 1). Соответствующая энергия активации рассматриваемого релаксационного процесса составляет  $U = (40 \pm 10)$  ккал/моль.

Изучение кривых нарастания и спада ЭДЛ  $\Delta n(t)$  в импульсном электрическом поле постоянного напряжения (рис. 5) позволило установить наличие в изотропном расплаве ПА-6 второго механизма релаксации эффекта Керра. На рис. 5 приведены осциллограммы приложенного к ячейке с веществом электрического импульса и соответствующего ему импульса фототока. На рис. 6 представлены зависимости  $\Delta n(t)/\Delta n_0$  от времени  $t$ , полученные с использованием уравнения (1) из осциллограмм переднего и заднего фронта импульса фототока и соответствующие установлению и спаду измеряемого эффекта при различных температурах. Легко видеть, что описанная выше дипольная релаксация с временами  $\tau_1 \sim 10^{-7}$  с не может проявляться на приведенных временных зависимостях  $\Delta n(t)/\Delta n_0$ , которые описываются гораздо большими постоянными времени ( $10^{-4}$ — $10^{-5}$  с). Средние значения времен релаксации  $\tau_2$ , соответствующие переднему  $\tau_2^a$  и заднему  $\tau_2^c$  фронтам электрического импульса были определены с использованием соотношений

$$\tau_2^a = \int_0^{t=2 \text{ мс}} (1 - \Delta n(t)/\Delta n_0) dt \quad (3)$$

$$\tau_2^c = \int_0^{t=2 \text{ мс}} \frac{\Delta n(t)}{\Delta n_0} dt \quad (4)$$

Определенные таким образом времена релаксации  $\tau_2^{\text{a}}$  и  $\tau_2^{\text{c}}$  в пределах точности получения кривых  $\Delta n(t)/\Delta n_0$  оказались совпадающими по абсолютному значению. Этот результат свидетельствует о недипольной природе рассматриваемого релаксационного процесса [10]. Найденные значения  $\tau_2$  представлены в зависимости от температуры на рис. 4 (кривая 2). Как и равновесный эффект, при приближении температуры к  $T_0$  время релаксации  $\tau_2$  (в отличие от  $\tau_1$ ) резко возрастает по величине. В изотропно-жидком состоянии полимерного жидкого кристалла установлены два механизма дисперсии эффекта Керра, имеющих различную природу и характеризующихся существенно неодинаковыми как абсолютными значениями времен релаксации, так и характером их зависимости от температуры.

Экспериментальные данные настоящей работы могут быть сопоставлены с результатами, полученными при исследовании предпереходных явлений в низкомолекулярных жидкых кристаллах. Для динамических явлений в низкомолекулярных веществах в области температуры их перехода в ЖК-состояние также характерно наличие релаксационных процессов двух типов [11]. Первый [12, 13] вызван релаксацией дипольной ориентации молекул, входящих в надмолекулярные рои, и отражает конечность времени установления диэлектрической анизотропии последних. Второй [14, 15] связан с надмолекулярными релаксационными процессами и характеризует в изотропной фазе вращательную подвижность диэлектрически анизотропного флуктуационного зародыша мезофазы как целого.

Как следует из изложенного выше, в изотропной фазе полимерного жидкого кристалла ПА-б наблюдаются релаксационные явления, по своей природе близкие к предпереходным эффектам в низкомолекулярных ЖК-соединениях. Количественные выводы о механизмах обсуждаемых релаксационных процессов требуют специальных дополнительных исследований.

Авторы благодарят В. П. Шибаева и С. Г. Костромина, синтезировавших и предоставивших для исследований изученный в работе полимер.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1944. Т. 14. № 1/2. С. 3.
2. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. № 2. С. 382.
3. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И. // Оптика и спектроскопия. 1969. Т. 26. № 4. С. 607.
4. Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Ковшик А. П., Денис Г. И., Даугвила Ю. Ю. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. № 5. С. 1105.
5. Eich M., Ullrich K., Wendorff J. H., Ringsdorf H. // Polymer. 1984. V. 25. P. 1271.
6. Рюмцев Е. И., Рогинян Т. А., Ковшик А. П., Даугвила Ю. Ю., Денис Г. И., Цветков В. Н. // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 41. № 1. С. 65.
7. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Лезов А. В., Степченков А. С. Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
8. Цветков В. Н., Коломиец И. П., Погодина Н. В., Филиппов А. П. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 5. С. 1112.
9. Peterlin A., Stuart H. // Hand und Jahrbuch der Chemische Physik. 1943. B. 8. S. 26.
10. Benoit H. // Ann. Phys. 1951. V. 6. № 3. P. 561.
11. Рюмцев Е. И., Рогинян Т. А., Агафонов М. А., Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 6. С. 1367.
12. Рюмцев Е. И., Рогинян Т. А., Ковшик А. П., Онищук С. А., Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 1. С. 77.
13. Рюмцев Е. И., Рогинян Т. А., Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 4. С. 854.
14. Wong G. K. L., Shen Y. R. // Phys. Rev. Letters. 1973. V. 30. № 19. P. 895.
15. Prost J., LaLanne J. R. // Phys. Rev. A. 1973. V. 8. № 4. P. 2090.

Научно-исследовательский институт  
физики при Ленинградском государственном  
университете им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
5.XII.1985

**ITION PHENOMENA AND ELECTRICAL BIREFRINGENCE  
IN ISOTROPIC PHASE OF LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS  
HAVING MESOGENIC GROUPS IN THE SIDE CHAIN**

Ryumtsev Ye. I., Agafonov M. A., Tsvetkov V. N.

S u m m a r y

The electrical birefringence (Kerr effect) in the isotropic phase of the thermotropic LC comb-like polyacrylic polymer having cyanobiphenyl groups in side chains has been studied. The existence of pretransition phenomena manifesting several degrees before temperature of the transition into the nematic state both in equilibrium electrooptical properties and relaxational phenomena was discovered. On the basis of comparison of electrooptical properties of a polymer and its low-molecular analogs the conclusions about mechanisms of motion of the polymer chain being responsible for electrical birefringence were made. Two mechanisms of the Kerr effect dispersion having various nature and characterized by different relaxation times and different dependences of these times on temperature were described.