

му воздействию, характерна высокоориентированная структура нематического типа, о чем свидетельствует наличие нескольких порядков меридиональных рефлексов высокой интенсивности и размытого дифракционного максимума на экваторе рентгенограммы. Продольный размер периода идентичности, рассчитанный по угловому положению рефлексов $2\theta=14,5; 29,1$ и $44,4^\circ$ в предположении, что элементарная ячейка содержит два мономерных звена, равен 3,65 нм.

Полученная величина совпадает со значением проекции димера на ось волокна для ряда конформаций. Такой величиной проекции обладают димеры следующего строения (таблица): $CC-CC$, $CC-TC$, $CT-TT$, $TT-CT$, $TC-CC$, $TC-TC$, т. е. размер 3,65 нм является наиболее вероятной для любой проекции димера на ось волокна, поскольку он характерен для 6 из 16 возможных вариантов строения димера.

Таким образом, модельные расчеты, согласующиеся с экспериментальными данными, подтверждают возможность существования конформационного полиморфизма в ПАБИ-волокнах и объясняют аномалии поведения и изменения структуры волокон под действием растягивающей нагрузки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сталевич А. М., Роот Л. Е. // Хим. волокна. 1980. № 5. С. 36.
2. Курземиекс А. Х. // Механика композитных материалов. 1979. № 1. С. 10.
3. Слуцкер А. И., Исмонкулов К., Черейский З. Ю., Добровольская И. П., Мирзоеев О. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 424.
4. Рогозинский А. К., Турусов Р. А. // Механика повреждаемости и прочности гетерогенных материалов. Л., 1985. С. 80.
5. Сталевич А. М., Гирашов В. Г., Слуцкер Г. Я. // Хим. волокна. 1981. № 1. С. 31.
6. Тиханова Л. Я., Волохина А. В., Калмыкова В. Д., Кудрявцев Г. И., Ротенберг Ю. Б., Савинов В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 782.
7. Милевская И. С., Лукашева Н. В., Ельяшевич А. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1302.
8. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 494.

Ленинградский научно-исследовательский
институт химических волокон
и композиционных материалов

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН ССР

Поступила в редакцию
28.VI.1988

УДК 541.64:539.2:532.13

ПОВЕДЕНИЕ ЦЕПЕЙ ЛИНЕЙНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА В НЕМАТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ: ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ВЕЛИЧИНУ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ

Пашковский Е. Э., Билибин А. Ю., Саминский А. Е.,
Френкель С. Я.

Изучение динамических свойств растворов полимеров в нематических растворителях позволяет оценить влияние нематического окружения на конформацию цепей. В работах [1–3] изучены концентрационные и температурные зависимости вращательной вязкости растворов гибкоцепных полимеров и полимеров с мезогенными группами в боковых цепях. Сопоставление экспериментальных данных с теорией [4] показало, что для

гребнеобразных полимеров отношение размеров цепи перпендикулярно и параллельно директору жидкого кристалла $R_{\perp}/R_{\parallel}=1,5$, т. е. анизотропия цепи мала и цепь сплюснута вдоль директора. Следует ожидать, что для линейных макромолекул с мезогенными группами в основной цепи анизотропия выражена сильнее, причем $R_{\parallel} > R_{\perp}$.

Настоящая работа посвящена изучению зависимости вращательной вязкости γ_1 растворов ЖК-полиэфира с мезогенными группами в основной цепи, полидекаметиленфумароил-бис-(4-оксибензоата) (ПДФОБ) в 1,4-фенилен-бис-гептилоксибензоате при 423 К от степени полимеризации.

Синтез образцов и определение ММ ($M_n = (2,4-10,6) \cdot 10^3$ описаны в работах [5, 6]. Отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,8$. Растворы ПДФОБ в нематическом растворителе получали путем смешения компонентов при 443 К в течение 0,5 ч. Однородность полученных растворов контролировали с помощью поляризационно-оптических наблюдений.

Величину вращательной вязкости, отнесенную к величине анизотропии диамагнитной восприимчивости нематических растворов γ_1/χ_a , определяли, наблюдая динамику перехода Фредерика при деформации кручения [7]. Значение порогового поля H_c при переходе Фредерика находили по зависимостям угла вращения б конфокальных картин, возникающих при коноскопическом наблюдении в монохроматическом свете образцов нематика с планарной ориентацией, от напряженности магнитного поля H . В качестве источника света использовали Не-Не лазер ($\lambda = 633$ нм). При определении порогового значения напряженности учитывали, что в реальном эксперименте угол между вектором напряженности и директором жидкого кристалла отличается от $\pi/2$ на α_0 . Если $\alpha_0=0$, вращение коноскопической картины по или против часовой стрелки равновероятно, что приводит к искажению картины, так как различные области нематического образца врачаются в разные стороны. Поэтому корректное определение H_c возможно лишь при введении небольшого угла $\alpha_0=1-5^\circ$.

Была разработана программа, позволяющая рассчитывать H_c и α_0 с учетом соотношений (20)-(22), приведенных в работе [8]. Относительная погрешность определения величины H_c не превышала 5%.

Величину γ_1/χ_a определяли из соотношения $\gamma_1/\chi_a = 2H_c^2\tau_0$ [7], где τ_0 — время релаксации искажения директора, определенное при релаксации в нулевом поле. Значение τ_0 находили из временных зависимостей угла δ ($\delta \sim \exp(-t/\tau_0)$), полученных при выключении поля.

Планарная ориентация достигалась путем натирания стекол ячейки алмазной пастой, что обеспечивает условие сильного сцепления на границе стекло — нематик [9]. Толщина ячейки d , измеренная микрометром, составляла 160–220 мкм. Температуру просветления смесей и чистого растворителя определяли капиллярным методом. Ввиду близости температур просветления разбавленных растворов ПДФОБ и чистого растворителя предполагали, что χ_a не зависит от концентрации полимера в области разбавленных растворов. Это позволило рассчитать величину относительного инкремента вращательной вязкости $\delta\gamma_1/\gamma_1$, где $\delta\gamma_1$ — разность вязкостей раствора и растворителя, γ_1 — вращательная вязкость растворителя.

Как следует из данных рис. 1, где приведена зависимость $\delta\gamma_1/\gamma_1$ от концентрации c для образца с максимальной ММ ($M_n = 1,06 \cdot 10^4$), при $c < 4\%$ имеем область разбавленных растворов, так как в этой области $\delta\gamma_1/\gamma_1$ линейно зависит от c [4]. Из данных рис. 1 также следует, что в нематическом растворителе цепи ПДФОБ обладают значительной анизотропией формы, поскольку инкремент вращательной вязкости определяется временем вращательной релаксации цепочки как целого τ_R и геометрическими характеристиками цепи [4]

$$\delta\gamma_1 = (ckT/N)\tau_R \frac{(R_{\parallel}^2 - R_{\perp}^2)^2}{R_{\parallel}^2 R_{\perp}^2}, \quad (1)$$

где N — степень полимеризации, k — константа Больцмана, T — температура. Согласно работе [4], величина τ_R дается выражением

$$\tau_R = \frac{1}{kT} \frac{\lambda_{\parallel}\lambda_{\perp}R_{\parallel}^2 R_{\perp}^2}{\lambda_{\parallel}R_{\parallel}^2 + \lambda_{\perp}R_{\perp}^2} \quad (2)$$

Здесь λ_{\parallel} и λ_{\perp} — коэффициенты трения цепи как целого при движении вдоль и перпендикулярно директору соответственно. Так как значение N для изученных образцов ПДФОБ не превышало 21, можно считать цепи

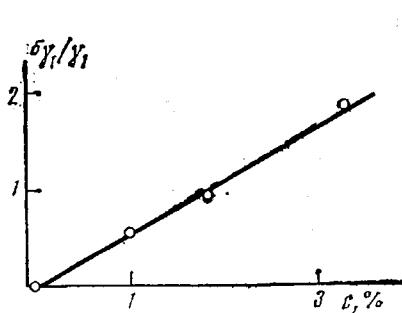


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость относительного инкремента вращательной вязкости $\delta\gamma_1/\gamma_1$ раствора ПДФОБ ($M_n=1,06 \cdot 10^4$) от концентрации c

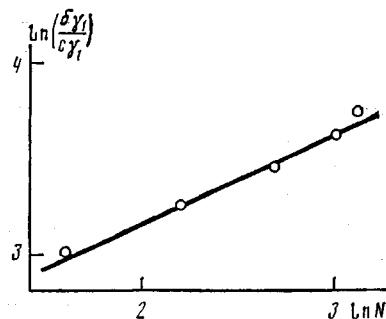


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\ln(\delta\gamma_1/c\gamma_1)$ от $\ln N$

протекаемыми, следовательно, выполняются соотношения $\lambda_{||}=Nz_{||}$ и $\lambda_{\perp}=-Nz_{\perp}$, где $z_{||}$ и z_{\perp} – соответствующие коэффициенты трения мономеров. Если сделать упрощающее предположение, что $z_{||}\approx z_{\perp}\sim\gamma_1$, то

$$\frac{\delta\gamma_1}{\gamma_1 c} \sim \frac{(R_{||}^2 - R_{\perp}^2)^2}{R_{||}^2 + R_{\perp}^2} \quad (3)$$

На рис. 2 приведена зависимость $\ln(\delta\gamma_1/\gamma_1 c)$ от $\ln N$, представляющая собой прямую с наклоном $0,470 \pm 0,034$. Если бы цепи были полностью вытянуты, то согласно формуле (3) должно было выполняться соотношение $(\delta\gamma_1/\gamma_1 c) \sim R_{||}^2 \sim N^2$. Тот факт, что показатель степени при N отличается от двух, позволяет сделать вывод о существовании изломов цепей ПДФОБ в нематической фазе, что согласуется с предсказаниями де Женна [10].

Авторы выражают благодарность В. В. Зуеву за синтез образцов ЖК-полиэфира.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dubault A., Casagrande C., Veyssie M. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. Letters. 1978. V. 41. № 9. P. 239.
2. Weill C., Veyssie M., Finkelmann H. // J. phys. 1986. V. 47. № 5. P. 887.
3. Matoussi H., Veyssie M., Casagrande C., Guedea M. A., Finkelmann H. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1987. V. 144. № 1. P. 211.
4. Brochard F. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 8. P. 1367.
5. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. № 9. P. 601.
6. Molchanov Y., Buchanaw G. W., Bilibin A. Yu., Skorokhodov S. S. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1986. V. 135. № 1. P. 213.
7. Pieranski P., Brochard F., Guion E. // J. phys. 1973. V. 34. № 1. P. 35.
8. Leenhouts F., Dekker A. J. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 3. P. 1956.
9. Конъяр Ж. Ориентация нематических жидкких кристаллов и их смесей. Минск, 1986. С. 21.
10. De Gennes P. G. // Polymer Liquid Crystals/Ed. by Ciferri A., Krigbaum W. R., Mayer R. B. N. Y., 1982. P. 112.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11.VII.1988