

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vandenberg E.* // *J. Polymer Sci. A-1*. 1969. № 2. Р. 525.
2. *Родина Э. И., Силина Н. А., Горин Ю. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 11. С. 834.
3. *Хвостик Г. М., Родина Э. И., Лазарев С. Я., Венцеславская К. К., Шупик А. Н., Ларина Л. Л., Кондратенков Г. П.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 156.
4. *Samoson A., Lippmaa E., Alma-Leestrate C.* // Bruker Report AI MAS NMR. 1984. V. 1. P. 14.
5. *Хвостик Г. М., Кондратенков Г. П., Шупик А. Н., Лазарев С. Я., Родина Э. И., Венцеславская К. К.* // Координац. химия. 1987. Т. 13. № 12. С. 1609.
6. *Сахаровская Г. Б., Корнеев Н. Н., Попов А. Ф., Кисин Ю. В., Межиковский С. М., Кристальный Э. В.* // Журн. общей химии. 1969. Т. 39. № 4. С. 788.
7. *Pietrzkowski A., Pasynkiewicz S., Wolinska A.* // J. Organometal. Chem. 1980. V. 20. № 1. P. 89.
8. *Caselato U., Vidali M., Vigato P. A.* // Inorgan. Chem. Acta. 1976. V. 18. № 1. P. 77.
9. *Иконицкий И. В., Марасанова Н. Н., Родина Э. И., Силина Н. А., Горин Ю. А.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1634.
10. *Хвостик Г. М., Соколов В. Н., Гребеников Г. К., Торопов С. А., Кондратенков Г. П.* // Координац. химия. 1979. Т. 5. № 5. С. 680.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
29.06.89

УДК 541.64:539.2:532.73

© 1990 г. Е. Э. Пашковский, Т. Г. Литвина, А. Ю. Билибин

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ И КОНСТАНТЫ УПРУГОСТИ K_2 РАСТВОРОВ ЛИНЕЙНОГО МЕЗОГЕННОГО ПОЛИЭФИРА В НЕМАТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Изучена динамика перехода Фредерикса в магнитном поле растворов линейного мезогенного полиэфира в нематическом растворителе. Получены концентрационные зависимости константы упругости K_2 и вращательной вязкости γ_1 при различных температурах. Показано, что величина K_2 растворов практически не зависит от концентрации полимера c , тогда как вязкость концентрированных растворов при увеличении c растет по степенному закону.

В работах [1–3] показано, что специфические свойства полимерных молекул с мезогенными группами в основной цепи реализуются при существенно анизотропном характере взаимодействий полимер – растворитель. Отсюда следует, что поведение цепей мезогенных полимеров необходимо изучать, растворяя их в нематических жидких кристаллах. Такой подход был экспериментально реализован в работах, посвященных исследованию динамики перехода Фредерикса в растворах гребнеобразных [4, 5] и линейных [6–8] мезогенных полимеров в низкомолекулярных нематических жидких кристаллах.

Изучение динамики перехода Фредерикса позволяет определить величину вращательной вязкости γ_1 нематического жидкого кристалла и константы упругости, соответствующие различным типам деформации нематика. В работе [8] были изучены молекулярно-массовая и концентрационная зависимости вращательной вязкости разбавленных растворов линейного мезогенного полиэфира, полидекаметиленфумароил-бис-(4-оксибензоата) (ПДФОБ) в низкомолекулярном нематическом растворителе, 1,4-фенилен-бис-гептилоксибензоате (маркировка Н-6). Настоящая работа посвящена изучению концентрационных зависимостей константы упругости K_2 (соответствующей кручению) и вращательной вязкости растворов ПДФОБ в Н-6 в широкой области концентраций.

Температуры начала (T_1) и конца (T_2) двухфазной области при переходе нематик – изотропная жидкость жидкого кристалла Н-6 ($c=0$) и его смесей с ПДФОБ в зависимости от концентрации полимера c (ΔT – ширина двухфазной области)

$c, \%$	T_1, K	T_2, K	$\Delta T, K$	$c, \%$	T_1, K	T_2, K	$\Delta T, K$
0	570	570	0	9,25	565,0	568,0	3,0
1,90	568,5	569,5	1	10,58	564,0	567,0	3,0
4,00	567,5	569,0	1,5	11,70	563,5	567,0	3,5
6,30	566,5	568,5	2,0	12,50	563,0	566,5	3,5

Синтез образцов ПДФОБ и определение их ММ описаны в работах [9, 10]. Растворы ПДФОБ ($M_n=6900$) в Н-6 готовили путем смешения при 323 К. Температуры просветления чистого растворителя и полимерных растворов, измеренные капиллярным методом, приведены в таблице, откуда следует, что с ростом концентрации полимера температуры просветления растворов меняются незначительно, причем ширина двухфазной области относительно невелика, что свидетельствует о совместимости компонентов в нематической фазе в изученной области концентраций. Однородность нематических растворов проверяли также с помощью поляризационно-оптических наблюдений в обычном и коноскопическом режимах.

Величины K_2/χ_a и γ_1/χ_a (χ_a – анизотропия диамагнитной восприимчивости жидкого кристалла) определяли путем наблюдения динамики перехода Фредерикса [11]. Геометрия эксперимента соответствовала случаю деформации кручения: направление магнитного поля было перпендикулярно директору нематического жидкого кристалла и параллельно стеклам ячейки, между которыми помещали образец с однородной планарной ориентацией, задаваемую путем натирания стекол алмазной пастой. Качество ориентации контролировалось с помощью коноскопических наблюдений (по характерным коноскопическим картинам, оси симметрии которых совпадают с направлениями поляризатора и анализатора для образцов в невозмущенном состоянии). В случае, когда напряженность поля H больше критического значения H_c , появляется искажение директора, которое может быть зафиксировано путем измерения угла δ вращения коноскопической картины, наблюдающейся при деформации кручения нематического слоя. Величина H_c определяется толщиной ячейки d и константой K_2 , а также параметром $\chi_a: H_c = \pi/d(K_2/\chi_a)^{1/2}$. Величину H_c определяли по зависимости угла δ от H согласно методике [8]. При выключении поля величина δ^2 спадает по экспоненциальному закону: $\delta^2 \sim \exp(-t/\tau)$, где τ – время релаксации искажения директора. Величину γ_1/χ_a определяли из соотношения $\gamma_1/\chi_a = 2\tau H_c^2$. Толщину ячейки (170–210 мкм) измеряли микрометром с точностью $\sim 10\%$, поэтому суммарная погрешность определения величины K_2/χ_a составляет $\sim 15\%$, с учетом того, что погрешность определения H_c не превышает 5 %.

На рис. 1 приведены зависимости величины K_2/χ_a от температуры для чистого растворителя и смесей различной концентрации, откуда следует, что константа упругости растворов практически не зависит от концентрации полимера. Действительно, согласно теоретическим представлениям, развитым в работе [12], величина K_2 не должна сильно зависеть от концентрации полимера в нематическом растворе в отличие от константы упругости при поперечном изгибе K_1 . Вращательная вязкость растворов, напротив, сильно зависит от концентрации полимера, как это следует из рис. 2, a , где представлены зависимости относительного инкремента вращательной вязкости $\Delta\gamma_1/\gamma_1^0$ от концентрации c ($\Delta\gamma_1 = \gamma_1 - \gamma_1^0$ (разность значений вращательной вязкости раствора и чистого растворителя соответственно)). При вычислении величины $\Delta\gamma_1/\gamma_1^0$ предполагалось, что значения χ_a при одной и той же температуре для раствора и чистого растворителя близки. Это предположение оправдано тем, что температура просветления слабо зависит от концентрации растворов.

Концентрационные зависимости величины $\Delta\gamma_1/\gamma_1^0$ получены при различных температурах (403–453 К). Эти зависимости аналогичны концентрационным зависимостям вязкости изотропных растворов обычных немезогенных полимеров [13], для которых имеет место рост вязкости на несколько порядков при увеличении концентрации полимера. Как

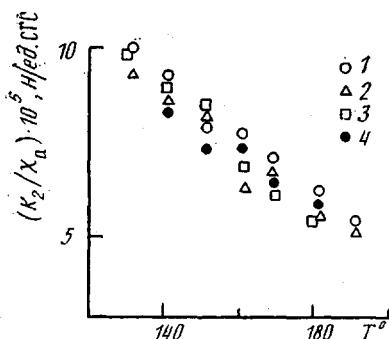


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости величины K_2/χ_a от температуры для чистого растворителя Н-6 (1) и растворов ПДФОБ в Н-6 при концентрации полимера $c=4$ (2), 9,25 (3) и 12,5% (4)

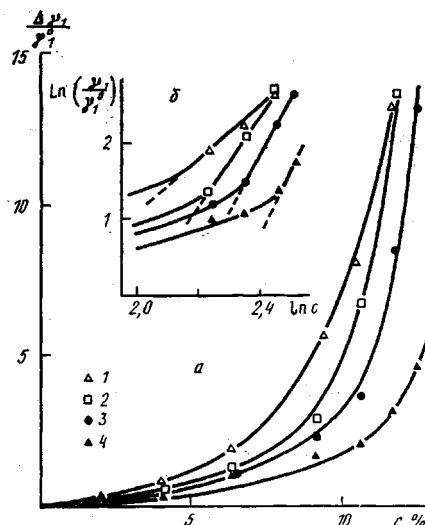


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости величины относительного инкремента вращательной вязкости $\Delta\gamma_1/\gamma_1^0$ растворов ПДФОБ в Н-6 от концентрации (а) и соответствующие зависимости в билогарифмических координатах (б) при 413 (1), 423 (2), 441 (3) и 453 К (4)

следует из рис. 2, переход от области разбавленных растворов к области концентрированных растворов происходит достаточно плавно, особенно при низких температурах. При достижении некоторой пороговой концентрации c^* (согласно работе [14], значение c^* соответствует моменту, когда средняя концентрация звеньев внутри клубка) наблюдается резкий рост величины $\Delta\gamma_1/\gamma_1^0$ при увеличении концентрации. При $c > c^*$ величина $\Delta\gamma_1/\gamma_1^0$ меняется с ростом c по степенному закону, о чем свидетельствует приведенная на рис. 2, б зависимость γ_1/γ_1^0 от c в двойных логарифмических координатах. Порог перекрывания определяется в данном случае по отклонению зависимости от прямой линии, описывающей рост вязкости по показательному закону. При анализе данных рис. 2 можно сделать вывод о том, что порог перекрывания растет при увеличении температуры растворов. При изучении концентрационных зависимостей вращательной вязкости растворов гребнеобразных полимеров с боковыми мезогенными группами в нематическом растворителе аналогичные эффекты не наблюдались [4], вероятно, из-за отсутствия сильно выраженной зависимости размеров цепей в нематическом растворителе от температуры.

Наклон зависимостей вращательной вязкости от концентрации также растет при увеличении температуры. В концентрированных растворах обычных немезоморфных полимеров в θ -растворителях при увеличении концентрации вязкость растет быстрее, чем в хороших растворителях [15], что объясняется тем, что при ухудшении качества растворителя возрастает число контактов полимер — полимер, вносящих вклад в диссиацию механической энергии при вязком течении. Если провести аналогию между растворами мезогенных полимеров в нематическом растворителе с растворами обычных полимеров, можно считать, что изменение наклона зависимости $\Delta\gamma_1/\gamma_1^0$ от c на рис. 2 при изменении температуры раствора объясняется изменением качества растворителя. Такой вывод не яв-

ляется неожиданным, так как согласуется с теорией растворов полимеров в нематических растворителях, согласно которой выражение для параметра взаимодействия полимер — растворитель содержит член, квадратичный по параметру порядка S

$$\chi = \chi_0 + \chi_1 S^2,$$

где χ_0 — параметр взаимодействия в изотропной фазе; $\chi_1 > 0$ в случае, когда качество растворителя ухудшается при увеличении S , и $\chi_1 < 0$, если качество растворителя растет с ростом параметра S . Для гибкоцепных полимеров нематические жидкые кристаллы являются плохими растворителями, так как $\chi_1 > 0$, поэтому гибкие цепи практически не растворяются в нематических жидких кристаллах. Для мезогенных полимеров, наоборот, $\chi_1 < 0$, поэтому они совместимы с нематическим растворителем в широкой области концентраций. Отсюда следует, что данные рис. 2 могут быть объяснены повышением качества растворителя при снижении температуры (или, что то же самое, при увеличении параметра порядка).

Авторы благодарят Ю. Я. Готлиба за полезные советы и замечания и В. В. Зуева, предоставившего образец полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Gennes P. G.* // Polymer Liquid Crystals/Ed. by Ciferri A., Krigbaum W. R., Meyer R. B. N. Y. 1982. P. 112.
2. *Renz W.* // Polymer Motion Dense Syst.: Proc. Workshop. Berlin 1988. P. 240.
3. *Brochard F.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 8. P. 1367.
4. *Matoussi H., Veyssie M., Casagrande C., Cuudeau M. A., Finkelmann H.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1987. V. 144. № 1. P. 211.
5. *Weill C., Veyssie M., Finkelmann H.* // J. phys. 1986. V. 47. № 5. P. 887.
6. *Пашковский Е. Э., Билибин А. Ю., Френкель С. Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 770.
7. *Matoussi H., Veyssie M.* // J. phys. 1989. V. 50. № 1. P. 99.
8. *Пашковский Е. Э., Билибин А. Ю., Саминский А. Е., Френкель С. Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 335.
9. *Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S.* // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 601.
10. *Moltchanov Yu., Buchanaw G. W., Bilibin A. Yu., Skorokhodov S. S.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1986. V. 135. № 1. P. 213.
11. *Pieranski P., Brochard F., Guion E.* // J. phys. 1973. V. 34. № 1. P. 35.
12. *Гросберг А. Ю., Жестков А. В.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 86.
13. *Graessley W. W.* // Advances Polymer Sci. 1974. V. 16. P. 44.
14. *Cornet C. F.* // Polymer. 1965. V. 6. № 3. P. 847.
15. *Gaudhi K. S., Williams M. C.* // J. Polymer Sci. C. 1974. V. 35. P. 211.
16. *Brochard F.* // C. r. Acad. Sci. B. 1979. V. 289. P. 289.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:
03.07.89