

© 1990 г. Ю. А. Алумян, Б. М. Гинзбург, А. А. Шепелевский,
Б. М. Шабельс, Г. П. Власов

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Впервые для изучения текстурно-структурных изменений холестерика под действием электрических полей использованы ЖК-растворы двублочного сополимера поли- γ -бензил-L-глутамата с немезогенным блоком ПС (при мольном соотношении 5,6 : 1) в N-метилпирролидоне. Наличие немезогенного блока приводит к улучшению упорядоченности квазинематических слоев, уменьшению шага холестерической спирали и повышению напряжений электрического поля, вызывающих характерные структурные изменения, по сравнению с растворами чистого поли- γ -бензил-L-глутамата при одинаковых концентрациях мезогена. Исследования проводили методами оптической поляризационной микроскопии и малоугловой дифракции линейно поляризованного света.

Проблема формирования ЖК-состояния в растворах блок-сополимеров, сочетающих мезогенные и немезогенные блоки, обсуждалась как в теоретических [1], так и в экспериментальных [2] работах. В работе [3] определяли фазовые диаграммы растворов блок-сополимеров поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ) с ПС при различном соотношении блоков. Было установлено, что при тех же значениях первой критической концентрации блоков ПБГ, что и в случае гомополимера ПБГ, формируется холестерическая ЖК-структура.

Несколько нам известно, исследований поведения ЖК-растворов блок-сополимеров под действием электрических полей ранее не проводили. Цель настоящей работы — изучение влияния немезогенного блока на процесс формирования холестерической фазы в ЖК-растворах блок-сополимеров ПБГ : ПС, ее структуру и текстурно-структурные превращения под действием электрических полей.

Исследовали дублочные сополимеры ПБГ : ПС (при мольном соотношении блоков 5,6 : 1); ММ сополимера $1,28 \cdot 10^5$, блока ПБГ — $1,18 \cdot 10^5$, ПС — $1 \cdot 10^4$ [4, 5].

Методики приготовления образцов и проведения экспериментов методами оптической поляризационной микроскопии и малоугловой дифракции линейно поляризованного света детально описаны в работах [6, 7]. Использовали поперечную геометрию наблюдения (направление электрического поля перпендикулярно направлению падающего света), ячейками служили прозрачные оптические кюветы с Pt-электродами, разнесенные на 15 мм; толщина кювет 1 мм. Электрическое поле частотой 50 Гц подавали ступенчато; после каждой ступени образцы выдерживали при неизменном напряжении до исчезновения визуально наблюдаемых в микроскоп изменений, после чего фотографировали в скрещенных поляроидах микрокартины и H_v -дифрактограмму. Иногда проводили съемки в промежутке между различными ступенями напряжения. Источником света служила ртутная лампа; использовали зеленую линию ($\lambda=540$ нм). В случае температурных исследований кювету с образцами помещали в камеру, обогреваемую с помощью жидкостного термостата. Температуру меняли ступенчато через 2–3° и на каждой ступени выдерживали 20 мин; измерения температуры образца проводили с точностью $\pm 0,5^\circ$.

Прежде чем проводить электрооптические исследования, образцы заданных концентраций получали растворением сополимеров ПБГ : ПС в N-метилпирролидоне непосредственно в измерительных кюветах. Обычно растворы гомополимера ПБГ после созревания холестерической структуры длительное время остаются неоднородными; при этом имеется боль-

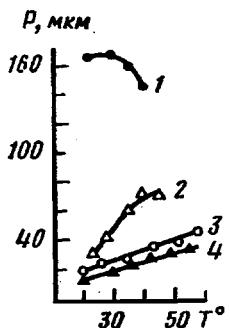


Рис. 1

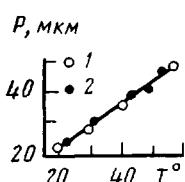


Рис. 2

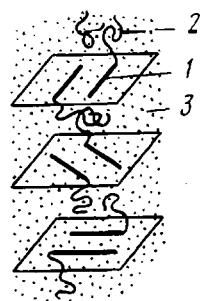


Рис. 3

Рис. 1. Температурные зависимости шага холестерической спирали в растворах блок-сополимеров ПБГ : ПС в N-метилпирролидоне. Концентрация 16,8 (1), 20,4 (2), 22,4 (3) и 28,1% (4)

Рис. 2. Температурные зависимости шага холестерической спирали в 22,4%-ном растворе блок-сополимера в N-метилпирролидоне. 1 – значение шага до воздействия электрического поля; 2 – после воздействия поля (напряженность 20 кВ/м, частота 50 Гц, время 30 мин) и «отдыха» в течение 24 ч

Рис. 3. Схема холестерической структуры блок-сополимера ПБГ : ПС = 5,6 : 1. 1 – молекулы ПБГ, 2 – ПС, 3 – растворитель

шая полидисперсность шага P холестерической спирали по кювете и, если не принять специальных мер по гомогенизации растворов, наблюдается невоспроизводимость результатов, в частности температурных зависимостей $P(T)$. Поэтому растворы, предназначенные для исследований, предварительно подвергали контролю: определяли шаг P по крайней мере в трех точках, различным образом расположенных по высоте кюветы. Если разброс P не превышал 2–3 мкм, то дополнительно проводили съемки температурных зависимостей $P(T)$.

На рис. 1 представлен ряд зависимостей $P(T)$ для растворов различных концентраций. Такие зависимости хорошо воспроизводились при повторных циклах нагревание – охлаждение, что свидетельствует о гомогенизации и равновесности растворов. Исключение составляли двухфазные растворы (жидкий кристалл + изотропная жидкость) (рис. 1, кривые 1 и 2), которые в макроскопическом смысле по определению негомогенны, однако в пределах ЖК-фазы растворы по-прежнему были практически однородны. Отметим, что только в двухфазных растворах наблюдали отклонения зависимости $P(T)$ от прямолинейной, а кривая 1 (рис. 1) свидетельствует об уменьшении P с ростом T . Последнее может быть связано с соответствующим наклоном двухфазного коридора на $T-C$ -диаграммах и ростом концентрации полимера в ЖК-фазе. Хорошо воспроизведились зависимости $P(T)$ и после воздействия на растворы электрического поля (рис. 2), что свидетельствует о гомогенности и достижении растворами термодинамического равновесия на стадии созревания ЖК-текстуры. Повышенная склонность растворов ПБГ : ПС к гомогенизации по сравнению с растворами чистого ПБГ, видимо, объясняется известным для блок-сополимеров стремлением к микрофазному разделению [8] и связанным с ним локальным движением блоков на микроуровне.

Возможно, микрофазным разделением объясняется и гораздо более регулярная и четкая текстура «отпечатков пальцев» в случае блок-сополимеров, по сравнению с растворами гомополимера ПБГ, хотя, казалось бы, немезогенный блок должен быть разупорядочивающим фактором.

Еще одной интересной особенностью ЖК-растворов блок-сополимеров ПБГ : ПС является уменьшение шага P . Так, при комнатных условиях в растворах ПБГ : ПС с концентрацией 22,4% (рис. 1, кривая 3) шаг холестерической спирали 20 мкм. Если указанную концентрацию пересчи-

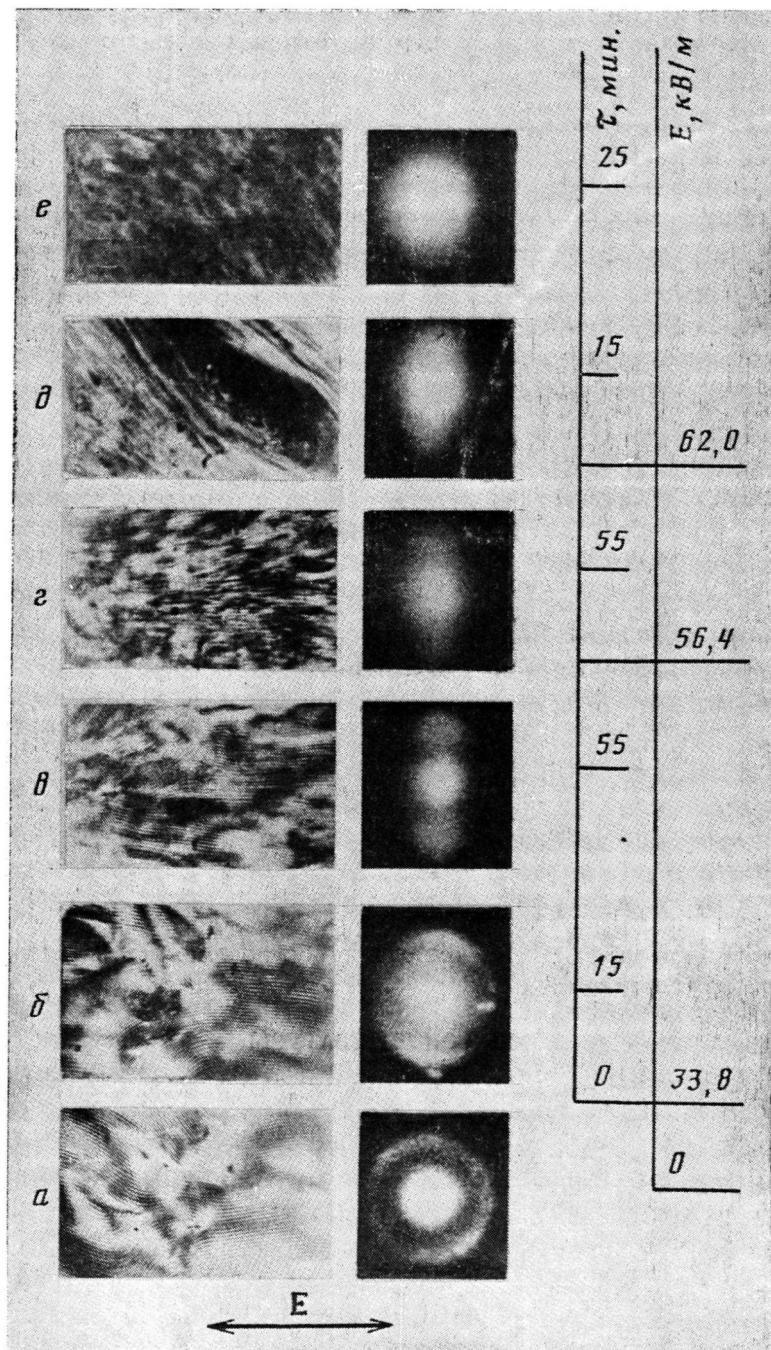


Рис. 4. Микрокартины в скрещенных поляроидах (слева) и H_v -дифрактограммы холестерических растворов блок-сополимера ПБГ:ПС. Направление электрического поля горизонтально. По оси времени показаны его значения, отсчитываемые от момента очередного ступенчатого изменения напряженности поля

тать на концентрацию ПБГ ($\sim 20,4\%$) и для соответствующих растворов ПБГ определить P в том же растворителе, то получим значение ~ 34 мкм. Уменьшение P может быть вызвано тремя обстоятельствами: гибкие блоки ПС, «прикрепленные» к молекулам ПБГ, находящимся в разных квазинематических слоях, взаимодействуя между собой, могут сильно умень-

шать расстояние между квазинематическими слоями; кроме геометрического сближения слоев вследствие того же сближения должна происходить более сильная закрутка слоев, как при увеличении концентрации ПБГ; блоки ПС, растворяясь и сольватируя определенную долю растворителя, тем самым увеличивают локальную концентрацию блоков ПБГ.

Очевидно, взаимодействие блоков ПС осуществляется вне квазинематических слоев. К выводу о внеслоевом расположении блоков ПС пришли также авторы работы [2]. Таким образом, модель надмолекулярной структуры холестерических растворов блок-сополимеров ПБГ:ПС может быть представлена рис. 3. Квазинематические слои по-прежнему состоят из молекул ПБГ и низкомолекулярного растворителя, а блоки ПС вместе с другими молекулами растворителя образуют межслоевое пространство.

Теперь рассмотрим влияние электрических полей на ЖК-растворы блок-сополимеров. На рис. 3 представлена серия микрокартин и H -дифрактограмм, получаемых по мере роста напряженности электрического поля. В полном соответствии с поведением ЖК-растворов гомополимера ПБГ [6] наблюдаются все типичные трансформации структуры: образование текстуры «отпечатков пальцев» (рис. 4, а), текстурный переход (рис. 4, б), частичная закрутка холестерила с увеличением шага (рис. 4, в), размытие текстуры и частичный переход в нематик (рис. 4, г), возникновение электротригидродинамической неустойчивости и образование вихревых доменов с гомеотропной текстурой в центре (рис. 4, д). Последняя микрокартина и H -дифрактограмма (рис. 4, е) сняты в режиме динамического рассеяния света.

Отметим, что как в растворах ПБГ [8], так и в растворах блок-сополимеров на начальных этапах воздействия поля наблюдается уменьшение шага, объяснимое конической деформацией холестерической спирали. Однако отличие ЖК-растворов блок-сополимеров от растворов ПБГ заключается в том, что все характерные стадии структурных перестроек, происходящих под действием полей, смешены в области высоких значений напряженности поля. Увеличенная вязкость растворов блок-сополимеров приводит, кроме того, к замедленной кинетике структурных перестроек.

Авторы благодарят Е. И. Рюмцева за обсуждение результатов, сделанные замечания и полезные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бирштейн Т. М., Колегов Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2549.
2. Сыромятникова Т. А., Власов Г. П., Гинзбург Б. М., Иванова Р. А., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д., Френкель С. Я., Шабельс Б. М., Шепелевский А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 172.
3. Сыромятникова Т. А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1984. 118 с.
4. Власов Г. П., Рудковская Г. Д., Овсянникова Л. А., Барановская И. А., Соколова Т. А., Ульянова Н. Н., Шестова Н. В. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 3. С. 216.
5. Vlasov G. P., Rudkovskaya G. D., Ovsyannikova L. A. // Makromolek. Chem. 1982. V. 183. № 11. P. 2635.
6. Шепелевский А. А., Алумян Ю. А., Гинзбург Б. М., Овсянникова Л. А., Власов Г. П., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1614.
7. Гинзбург Б. М., Шепелевский А. А., Алумян Ю. А., Кевер Е. Е., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д., Власов Г. П., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2155.
8. Галло Б. // Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. А. Блюмштейна/ Пер. с англ. под ред. В. Н. Цветкова. М., 1981. С. 206.

Ленинградский филиал
Института машиноведения
им. А. А. Благонравова АН СССР
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
04.07.89