

УДК 541(24+64):532.77

© 1991 г. Е. Э. Пашковский, Т. Г. Литвина

**РАСТВОРЫ МЕЗОГЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ
В НЕМАТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ: ТЕМПЕРАТУРНЫЕ
И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ
ВЕЛИЧИНЫ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ**

С помощью изучения динамики перехода Фредерикса при деформации кручения в растворах полидекаметиленфумароил-бис-(4-оксибензоата) (ПДФОБ) и поли(3,3'-бифенилсувероилоксibenзоата) (П-6) в нематическом жидким кристалле получены температурные и молекулярно-массовые зависимости коэффициента вращательной вязкости указанных растворов. Цепи изученных полимеров в нематическом растворе не являются вытянутыми, причем цепи П-6 более жесткие, чем цепи ПДФОБ. Показатель степени α , характеризующий зависимость относительного инкремента вращательной вязкости растворов от степени полимеризации, для П-6 меняется от 0,99 до 0,88 при увеличении температуры от 130 до 170°, что свидетельствует о частичной протекаемости цепей, а цепи ПДФОБ непротекаемы, так как для этого полимера $\alpha=0,47$.

Проблема взаимосвязи макроскопических свойств полимеров со свойствами одиночных макромолекул является одной из основных для полимерной науки. Решение этой проблемы для кристаллических полимеров позволило открыть механизм кристаллизации со складыванием цепей, для эластомеров — энтропийную природу упругости, для расплавов — объяснить механизмы течения. В классических полимерных системах указанная выше проблема была решена при изучении динамических свойств и геометрических характеристик макромолекул в разбавленных растворах при использовании обычных растворителей. Для мезогенных полимеров эта задача может быть решена, если в качестве растворителя использовать низкомолекулярный нематический жидкий кристалл. В этом случае появляется возможность изучения поведения полимерных цепей в нематической фазе.

Существующие на сегодняшний день теории [1–4], посвященные описанию статистических свойств одиночной цепи в нематической среде, предсказывают различные механизмы поведения цепей в нематической фазе в зависимости от механизма гибкости. Для свободносочлененных цепей размеры вдоль и перпендикулярно директору жидкого кристалла (R_{\parallel} и R_{\perp} соответственно) практически не меняются при переходе из изотропного в ЖК-состояние, причем R_{\parallel}^2 , R_{\perp}^2 пропорциональны степени полимеризации N .

Цепи с персистентным механизмом гибкости уже гораздо сильнее реагируют на изменение параметра ориентационного порядка S окружающей среды, так как для червеобразных цепей конформация статистического клубка в нематической фазе энергетически менее выгодна, чем для свободносочлененных. Это связано с тем обстоятельством, что ориентационный порядок диктует необходимость существования резких изломов цепей (что трудно осуществимо для персистентных цепей и очень легко для свободносочлененных). Впервые на качественном уровне эти соображения были высказаны де Женнем [5] и затем были строго доказаны [2, 3]. Однако при малых значениях параметра S ($S \ll 1$) персистентные цепи ведут себя так же, как свободносочлененные, и среднеквадратичные размеры цепей описываются соотношениями [1]

$$\langle R_{\parallel}^2 \rangle \approx \frac{1}{3}(1+5S)l^2N, \quad \langle R_{\perp}^2 \rangle \approx \frac{1}{3}(1-5S)l^2N \quad (1)$$

(здесь l — персистентная длина), т. е. цепь слегка вытягивается вдоль и сжимается перпендикулярно директору, однако она остается свернутой. Лишь при больших значениях S для персистентных цепей наблюдается резкий рост размеров цепей вдоль директора по экспонциальному закону

$$\langle R_{\parallel}^2 \rangle \approx \frac{1}{36} (1-S)^2 l^2 N \exp\left(\frac{3}{1-S}\right) \quad (2)$$

Динамические свойства нематических растворов должны зависеть от размеров и формы растворенных цепей. Теория Брошар [6] дает связь между коэффициентами вязкости нематического раствора и макроскопическими характеристиками растворенных цепей. Для величины инкремента вращательной вязкости $\delta\gamma_1 = \gamma_1 - \gamma_1^0$ (γ_1 — вязкость раствора, γ_1^0 — вязкость чистого растворителя) теория дает следующее соотношение:

$$\delta\gamma_1 = (ckT/N) \tau_R \frac{(R_{\parallel}^2 - R_{\perp}^2)^2}{R_{\parallel}^2 R_{\perp}^2}, \quad (3)$$

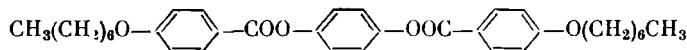
где c — концентрация полимера, T — температура, k — постоянная Больцмана, τ_R — время вращательной релаксации цепи. Для стержнеподобных молекул формула (3) упрощается

$$\delta\gamma_1 = \frac{c}{N} \lambda_{\perp} R_{\parallel}^2 \quad (4)$$

Здесь λ_{\perp} — коэффициент трения цепи как целого при движении перпендикулярно директору. Отсюда следует, что для раствора стержнеподобных молекул инкремент вращательной вязкости должен меняться с ростом степени полимеризации по закону $\delta\gamma_1 \sim N^2$. Если цепи гибкие, и их размеры $R_{\parallel}^2, R_{\perp}^2 \sim N$ (уравнения (1) и (2)), то зависимость $\delta\gamma_1$ от N более слабая, чем N^2 , так как величина $(R_{\parallel}^2 - R_{\perp}^2)^2 / R_{\parallel}^2 R_{\perp}^2$, характеризующая анизотропию цепи, не зависит от N . Таким образом, измерение вращательной вязкости растворов полимеров позволяет установить, какой режим поведения цепей реализуется в нематической среде: режим вытянутых стержней или режим свернутых клубков. Кроме того, как следует из формулы (3), интересную информацию можно получить при анализе температурных зависимостей вращательной вязкости растворов. Разумно предположить, что время вращательной релаксации зависит от температуры так же, как величина вращательной вязкости по экспонциальному закону $\tau_R \sim \gamma_1 \sim \exp(W/T)$. Поэтому величина $\delta\gamma_1/\gamma_1$ полностью определяется характером температурной зависимости размеров цепи.

Таким образом, изучение температурных и молекулярно-массовых зависимостей вращательной вязкости нематических растворов позволяет оценить поведение полимерных цепей при наличии нематического порядка. Настоящая статья посвящена изучению температурных и молекулярно-массовых зависимостей вращательной вязкости нематических растворов мезогенных полимеров различной химической структуры.

Измерение вращательной вязкости нематических растворов проводили путем наблюдения динамики перехода Фредерикса при деформации кручения. Метод измерения вращательной вязкости и техника приготовления оптических ячеек были описаны ранее [7]. Нематические растворы готовили следующим образом: растворяли полимер и низкомолекулярный нематик в общем растворителе (хлороформе), затем хлороформ выпаривали и нагревали смесь в течение 5 мин до 150°. В качестве нематического растворителя использовали 1,4-фенилен-гептил-бис-оксибензоат (Н-6)



(температуры плавления и просветления составляют 120 и 197° соответственно). Все измерения проводили в течение 10–15 мин с целью сократить время пребывания растворов при высокой температуре, так как в этих растворах возможно протекание реакций эфирного обмена. Контрольные измерения величины вращательной вязкости от времени выдержки при повышенной температуре показали, что при выбранных

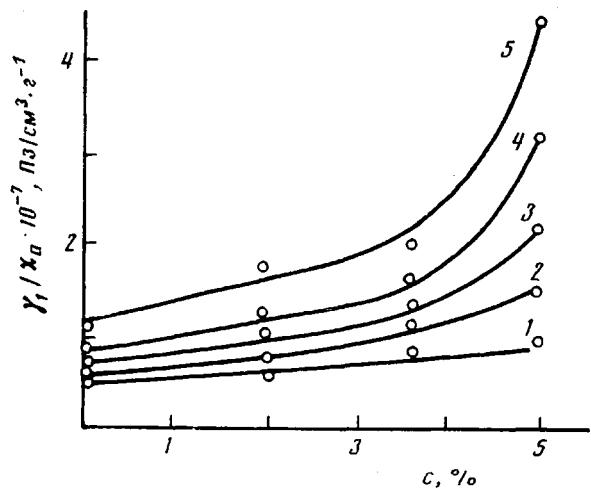


Рис. 1. Зависимость величины вращательной вязкости γ_1/χ_a от концентрации c полимера II-6 при 170 (1), 160 (2), 150 (3), 140 (4), 130^o (5)

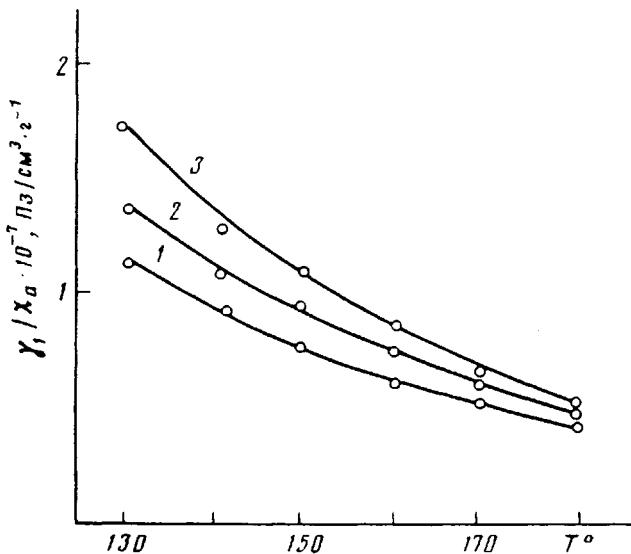
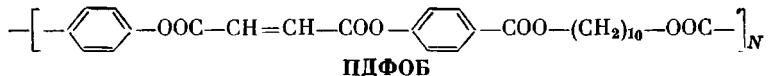


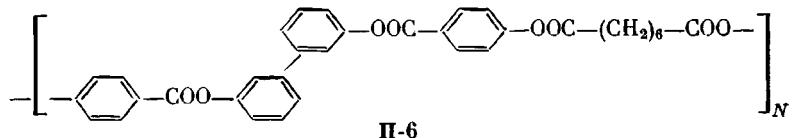
Рис. 2. Зависимости величины γ_1/χ_a от температуры для чистого растворителя H-6 (1), полимера II-6 с $M_n=7400$ при $c=2\%$ (3) и ПДФОБ при $c=1,9\%$ (2)

шами условиях измерений роль этих реакций крайне мала. Для получения однородных растворов были выбраны полимеры, температура просветления которых не превышала температуру просветления H-6.

Полидекаметиленфуромаройл-бис-(4-оксибензоат), $T_{cb}=180^{\circ}$



Поли(3,3'-бифениленсуберилоксибензоат), $T_{cb}=150^{\circ}$



Синтез образцов и определение ММ описаны в работах [8–10]. Отношение $M_w/M_n \leq 2$.

Величину γ_1/χ_a определяли из соотношения $\gamma_1/\chi_a = 2H_c^2\tau_0$, где τ_0 – время релаксации искажения директора, определенное при релаксации в нулевом поле; H_c – пограничное значение магнитного поля, ниже которого переход Фредерика не наблюдается. Значение τ_0 находили из временных зависимостей угла поворота директора δ ($\delta \sim \exp(-t/\tau_0)$), полученных при выключении поля. Предполагали, что значение величины диамагнитной анизотропии χ_a для разбавленных растворов такое же, как для чистого растворителя; это позволило рассчитать величину относительного инкремента вращательной вязкости $\delta\gamma_1/\gamma_1^0 \equiv A$. Для того чтобы определить, в какой области концентраций полимера реализуется режим разбавленных растворов для полимера П-6, получили зависимость величины γ_1/χ_a от концентрации c при различных температурах для наиболее высокомолекулярного образца ($M_n=7400$) (рис. 1). Линейный характер зависимости (при 130°) сохраняется до $c \sim 3\%$, поэтому при приготовлении разбавленных растворов использовали $c \approx 2\%$. Аналогичная зависимость для полимера ПДФОБ приведена в работе [7].

Температурные зависимости величины γ_1/χ_a для чистого растворителя Н-6, а также для образца ПДФОБ ($M_n=1 \cdot 10^4$, $N \approx 20$) и образца П-6 ($M_n=7400$, $N \approx 13$) приведены на рис. 2.

Согласно работе [6], величина τ_R в формуле (3) равна

$$\tau_R = \lambda_{||} R_{||}^2 \lambda_{\perp} R_{\perp}^2 / (\lambda_{||} R_{||}^2 + \lambda_{\perp} R_{\perp}^2) \quad (5)$$

Если считать, что коэффициенты трения цепи вдоль и перпендикулярно директору ($\lambda_{||}$ и λ_{\perp} соответственно) зависят от температуры по тому же закону, что и величина γ_1^0 чистого растворителя, а также сделать грубое предположение, что $\lambda_{||} \approx \lambda_{\perp}$, тогда температурная зависимость инкремента A будет определяться только геометрическим множителем

$$f(R) = \frac{(R_{||}^2 - R_{\perp}^2)^2}{R_{||}^2 + R_{\perp}^2} \sim A \quad (6)$$

Для сопоставления экспериментальных данных, приведенных на рис. 2, с теоретическими оценками [1] зависимости размеров цепей в нематической среде от температуры, необходимо представить температурные зависимости параметра A в приведенных координатах. Приведенная температура $T_R = T/T_c$, согласно работе [11], определяет параметр порядка раствора S , который фигурирует в выражениях для размеров цепей (1) и (2). Приведенный инкремент вязкости $A^* = A(T_R)/A(T_R=0,964)$, т. е. представляет собой отношение величины A , измеренной при температуре T_R , к величине A при температуре $T_R=0,964$ (это значение T_R соответствует $T=180^\circ$ для жидкого кристалла Н-6). Для каждого значения T_R можно, пользуясь уравнениями (1) и (2), рассчитать значения приведенного геометрического множителя $f^* = f(R)/f(R)$ ($T_R=0,964$). Из соотношения (6) следует, что смысл приведенных параметров A^* и f^* один и тот же: они характеризуют относительное изменение анизотропии формы цепи при изменении приведенной температуры или параметра порядка S .

На рис. 3 приведены зависимости величины f^* от T_R для свободносочлененных цепей (сплошная линия, рассчитана по уравнению (1)) и для цепей с персистентным механизмом гибкости (штриховая линия, рассчитанная по уравнению (2)); эти линии являются границами области значений параметра A^* , в которые укладываются экспериментальные данные, причем точки для ПДФОБ оказываются ближе к линии, соответствующей свободносочлененным цепям, чем точки для полимера П-6. Вероятно, наличие гибких фрагментов $(CH_2)_{10}$ облегчает возникновение резких изломов цепей ПДФОБ по сравнению с полимером П-6, который содержит развязки $(CH_2)_6$. То обстоятельство, что экспериментальные данные параметра A^* оказались внутри «коридора», рассчитанного по уравнениям (1) и (2), соответствующим случаю свернутых цепей, свидетельствует о том, что цепи изученных полимеров (при $M_n \approx 1 \cdot 10^4$) имеют в нематическом растворе конформацию клубка.

Для получения более полного представления о поведении цепей полимеров ПДФОБ и П-6 в нематической среде рассмотрим результаты

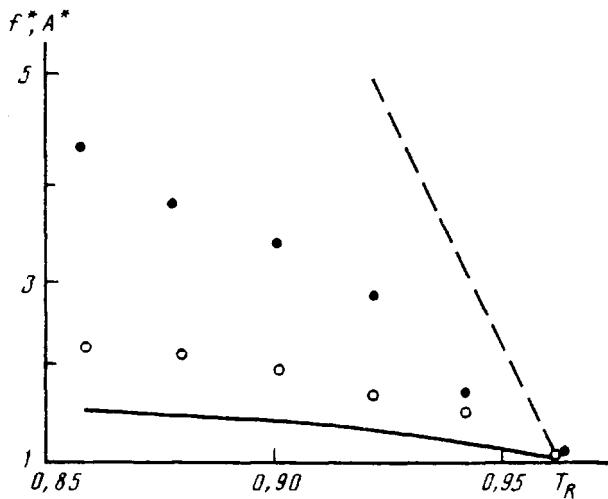


Рис. 3. Зависимости параметра f^* от приведенной температуры T_R для свободноосочлененных (сплошная линия) и персистентных (штриховая линия) цепей (рассчитаны по уравнениям (1) и (2)). Экспериментальные значения приведенного параметра A^* обозначены светлыми кружками для ПДФОБ и темными – для П-6

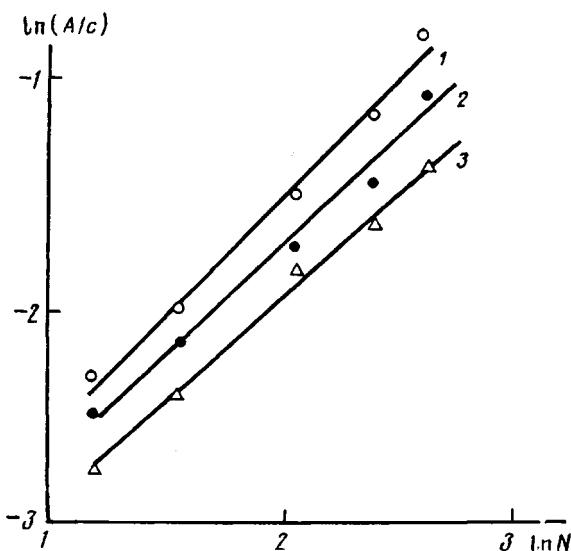


Рис. 4. Зависимости $\ln(A/c)$ от $\ln N$ для П-6 при 130 (1), 150 (2) и 170° (3)

изучения молекулярно-массовых зависимостей вращательной вязкости растворов.

Так как для изученных полимеров в нематическом растворе выполняется условие $R_{\parallel}^2, R_{\perp}^2 \sim N$, параметр, характеризующий анизотропию цепей в формуле (3), $(R_{\parallel}^2 - R_{\perp}^2)^2 / R_{\parallel}^2 R_{\perp}^2$ не зависит от степени полимеризации N . Поэтому инкремент A меняется по закону $A \sim N^\alpha$, где показатель степени α определяется зависимостью времени вращательной релаксации цепей от N : $\tau_R \sim N^{\alpha+1}$.

Для протекаемых цепей выполняется условие $\lambda_{\parallel} = Nz_{\parallel}$ и $\lambda_{\perp} = Nz_{\perp}$, где z_{\parallel} и z_{\perp} – соответствующие коэффициенты трения мономеров, поэтому в формуле (3) $\tau_R \sim N^2$.

Для описания динамических свойств цепей в разбавленном изотропном растворе принято вводить так называемый динамический критический показатель ξ , характеризующий зависимость времени релаксации цепочки

от ее размера (или от степени полимеризации) $\tau \sim R^{\xi}$ [12]. Введем аналогичные соотношения для времен релаксации цепи при ее движении вдоль и перпендикулярно директору

$$\tau_{\parallel} \sim R_{\parallel}^{\xi}, \quad \tau_{\perp} \sim R_{\perp}^{\xi} \quad (7)$$

Подставив условия (7) в выражение (5), для времени вращательной релаксации получим $\tau_r \sim N^{\xi/2}$.

Теоретическое значение показателя $\xi=3$ соответствует результату для непротекаемых цепей в модели Зимма, что для времени вращательной релаксации дает $\tau_r \sim N^{\eta}$. С учетом этих рассуждений для инкремента вращательной вязкости раствора получим $A \sim N$ для протекаемых и $A \sim N^{\xi/2-1}$ для непротекаемых цепей, при $\xi=3$ величина $A \sim N^{1/2}$. Как известно, теория дает следующие значения показателя α : для стержнеподобной (полностью вытянутой цепи $\alpha=2$, для свернутой свободнопротекаемой или непротекаемой $\alpha=1$ и $1/2$ соответственно. Ниже приведены экспериментальные значения α , определенные по наклону зависимостей $\ln(A/c)$ от $\ln N$ для П-6 (рис. 4).

T°	130	150	170
α	$0,99 \pm 0,10$	$0,91 \pm 0,13$	$0,88 \pm 0,08$

и для ПДФОБ $\alpha=0,47 \pm 0,03$ [7].

Анализ этих данных показывает, что наклон зависимостей $\ln(A/c)$ от $\ln N$ для полимера П-6 близок к теоретическому значению ($\alpha=1$) для протекаемых цепей и слабо падает с ростом температуры растворов. Цепи полимера П-6 ведут себя как (частично) протекаемые, а цепи ПДФОБ — как непротекаемые, поскольку $\alpha=\xi/2-1=0,47 \pm 0,03$ (этот результат, вероятно, связан с различием химического строения полимеров П-6 и ПДФОБ). Динамический критический показатель для ПДФОБ $\xi=2,94$, что несколько ниже теоретического значения $\xi=3$ для непротекаемых цепей. Заниженное значение показателя ξ является совершенно обычным для гибкоцепных полимеров; причины этого обсуждаются в работе [12].

Таким образом, анализ температурных и молекулярно-весовых зависимостей величины вращательной вязкости растворов мезогенных полимеров в нематическом растворителе позволил установить, что цепи изученных полимеров не являются стержнеподобными, а характер динамического поведения макромолекул зависит от химической структуры полимеров.

Авторы благодарят Ю. Я. Готлиба за критический просмотр рукописи, а также О. Н. Пиранер за предоставленные образцы полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Renz W. // Polymer Dense Syst. Berlin, 1988. P. 240.
2. Warner M., Gunn J. M. F., Baumgartner A. // J. Phys. A. 1985. V. 18. P. 3007.
3. Хохлов А. Р. // Жидкокристаллические полимеры. М., 1988. С. 7.
4. Готлиб Ю. Я., Медведев Г. А., Карпов Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1136.
5. De Gennes P. G. // Polymer Liquid Crystals/Ed. by Ciferri A. N. Y., 1982.
6. Brochard F. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 8. P. 1367.
7. Пашковский Е. Э., Билибин А. Ю., Саминский А. Е., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 350.
8. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 601.
9. Molchanov Yu., Buchanaw G. W., Bilibin A. Yu., Skorokhodov S. S. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1986. V. 135. № 1. P. 213.
10. Bilibin A. Yu., Tenkovtsev A. V., Piraner O. N. // Makromolek. Chem. 1989. B. 190. № 12. S. 3013.
11. Де Женн П. Физика жидкких кристаллов. М., 1977.
12. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.

Ye. E. Pashkovskii, T. G. Litvina

SOLUTIONS OF MESOGENIC POLYMERS IN NEMATIC SOLVENT:
TEMPERATURE AND MOLECULAR MASS DEPENDENCES
OF ROTATIONAL VISCOSITY

S u m m a r y

Temperature and molecular mass dependences of the coefficient of rotational viscosity of solutions of polydecamethylenefumaroyl-*bis*-(4-oxybenzoate) (PDFOB) and poly(3,3'-biphenylsuberoyloxybenzoate) (P-6) in nematic liquid crystal have been obtained from the dynamics of the Frederix transition under torsional strain. The chains of polymers under study in the nematic solvents are not elongated, and P-6 chains are more rigid than PDFOB chains. The power α characterizing the dependence of the relative increment of the rotational viscosity of solutions on the degree of polymerization ranges from 0.99 to 0.88 for P-6 with enhancing of temperature from 130 to 170° pointing out the partial leak capacity of chains, while PDFOB chains are not characterized by leak capacity and have $\alpha=0.47$.