

© 1992 г. Л. Б. Строганов, А. Н. Прохоров, Р. А. Галиуллин,
Е. В. Киреев, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ

**МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ ДИРЕКТОРА
В ПОЛИМЕРНЫХ НЕМАТИКАХ, ОСНОВАННЫЙ
НА ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ**

Предлагается метод исследования характеристических времен переориентации директора и коэффициентов вращательной вязкости ЖК-полимеров, ориентированных магнитным полем. Метод основан на соотношении двух серий ЯМР-спектров: зарегистрированных в различные моменты времени в процессе поворота директора жидкого кристалла и зарегистрированных при различных углах между магнитным полем и директором жидкого кристалла. Метод позволяет обойтись без введения дополнительных модельных предположений, связывающих форму линии спектра с углом между директором и полем, а также следить за изменением ориентационной структуры в процессе переориентации директора.

1. Введение. В последние годы широкое распространение получили работы по изучению динамики директора ЖК-полимеров. Для исследований динамики директора используются два совершенно различных подхода: традиционный подход, основанный на классических методах физики жидких кристаллов – таких, как кинетика переходов Фредерикса [1, 2], электрооптика во вращательном сдвиговом потоке [3], измерение сдвига фазы между директором образца, вращающегося в магнитном поле, и направлением поля [4–6]; нетрадиционный подход, реализующий специфическую для полимеров возможность непосредственно фиксировать зависимость от времени угла между директором и полем. Чрезвычайно привлекательным экспериментальным методом такой фиксации оказалась ЯМР-спектроскопия широких линий [6–18].

ЯМР позволяет обойти экспериментальные трудности классических методов, связанные с созданием ориентационной структуры высокого качества в тонких слоях. В большом по размеру образце (5 мм), используемом в ЯМР-спектроскопии, в магнитном поле высокой напряженности (2–10 Тл) хорошую ориентационную структуру создать относительно просто. При этом «качество» ориентационной структуры находится под постоянным контролем, поскольку прямо отражается на форме линии спектра ЯМР. Вместе с тем непосредственное наблюдение кинетики переориентации директора методом ЯМР вносит свои специфические ограничения, связанные с адекватностью модели угловой зависимости спектра ЯМР. Предлагаемая работа посвящена обсуждению этих ограничений и описанию нового подхода, позволяющего эти ограничения обойти.

1.1. Модель монодоменной переориентации. В работах [2, 6–16, 18] экспериментальные данные по переориентации директора в ЖК-полимерах обсуждаются в рамках хорошо известной модели монодоменного поворота директора (рис. 1). Эта модель основывается на следующих предположениях:

- 1) неизменность монодоменной ориентационной структуры (нематический монокристалл) в процессе поворота директора;
- 2) пренебрежение эффектами упругости ЖК¹;
- 3) равенство момента кручения, действующего со стороны магнитного поля $(-\Delta\chi H^2 \sin \beta \cos \beta)$ на магнитно-анизотропные группы, моменту вязкого трения в ЖК² $\gamma_1 \frac{d\beta}{dt}$.

При этих предположениях уравнение движения директора в магнитном поле (1) переходит в уравнения (2)–(4)

$$I \frac{d^2\beta}{dt^2} - \gamma_1 \frac{d\beta}{dt} - \frac{1}{2} \Delta\chi H^2 \sin 2\beta = 0 \quad (1)$$

¹ Характерный размер образца (5 мм) много больше магнитной длины когерентности $\xi = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{k}{\Delta\chi}} \approx 1 \text{ мкм}$.

² Пренебрежение инерционным членом в уравнении движения $I \frac{d^2\beta}{dt^2}$.

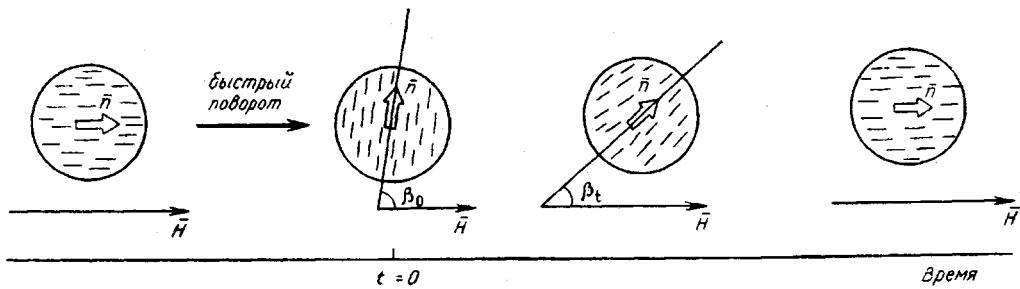


Рис. 1. Схема процесса монодоменной переориентации директора жидкого кристалла в магнитном поле

$$\gamma_1 \frac{d\beta}{dt} + \frac{1}{2} \Delta \chi H^2 \sin 2\beta = 0 \quad (2)$$

$$2\tau \frac{d\beta}{dt} + 2 \sin 2\beta = 0, \quad \tau = \frac{\gamma_1}{\Delta \chi H^2} \quad (3)$$

$$\tan \beta = \tan \beta_0 \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \quad (4)$$

Здесь H — напряженность магнитного поля, β — угол между директором жидкого кристалла и магнитным полем, $\Delta \chi = \chi_{||} - \chi_{\perp}$ — анизотропия магнитной восприимчивости, γ_1 — коэффициент вращательной вязкости жидкого кристалла, I — момент инерции элемента течения, τ — характерное время переориентации директора, $\beta_0 = \beta_{t=0}$ — начальный угол поворота директора относительно магнитного поля.

1.2. Регистрация поворота директора методом ЯМР. Эксперимент по исследованию динамики директора проводится следующим образом [8–11].

1. Прежде всего создают исходную ориентационную структуру, близкую к монодоменной. Для этого медленно охлаждают образец из изотропного расплава в нематическую фазу³ в магнитном поле спектрометра. Форма линии спектра полученной таким образом ориентационной структуры — $f(\omega, 0)$.

2. Быстро поворачивают образец на некоторый начальный угол β_0 вокруг оси, перпендикулярной направлению поля⁴. Одновременно включают отсчет времени ($t=0^+$).

3. Регистрируют последовательность ЯМР-спектров $f(\omega, t)$ в процессе релаксации между директором и полем от β_0 до нуля. Это соответствует изменению спектров от $f(\omega, 0^+)$ до $f(\omega, 0)$.

1.3. Угловая зависимость ЯМР-спектра. Чтобы интерпретировать зависимость от времени формы спектра $f(\omega, t)$ в терминах поворота директора — $\beta(t)$, необходимо выбрать модель, описывающую зависимость формы линии $F(\omega, \beta)$ от угла между директором и полем.

Простейшая модель такого типа [19] предполагает строго одинаковую ориентацию директора во всех точках образца (монодоменную структуру) и достаточно быструю вращательную диффузию (характерные частоты $> 10^6$ Гц). В этой модели поворот директора на угол β относительно направления поля приводит к сжатию спектра по оси частот пропорционально $P_2(\cos \beta)$ (рис. 2)

$$F(\omega, \beta) = \frac{1}{P_2} F\left(\frac{\omega}{P_2}, \beta\right), \quad P_2(\cos \beta) = \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} \quad (5)$$

³ В ряде случаев для создания ориентационной структуры высокого качества эту операцию приходится повторять многократно.

⁴ В спектрометрах со сверхпроводящим соленоидом пункт 2 выполнить невозможно, так как ось вращения образца совпадает с направлением поля. Выход заключается либо в использовании специально сконструированного датчика с гониометром [6], либо в наблюдении за переходом от неориентированной к монодоменной структуре. Мур и Ступп [7] использовали вторую возможность. Они предложили модель, связывающую характерное время поворота τ (уравнение (3)) с зависимостью от времени второго момента ПМР-спектров, зарегистрированных в процессе ориентации, предполагая при этом независимость ориентации отдельных доменов и применимость к каждому домену монодоменной модели.

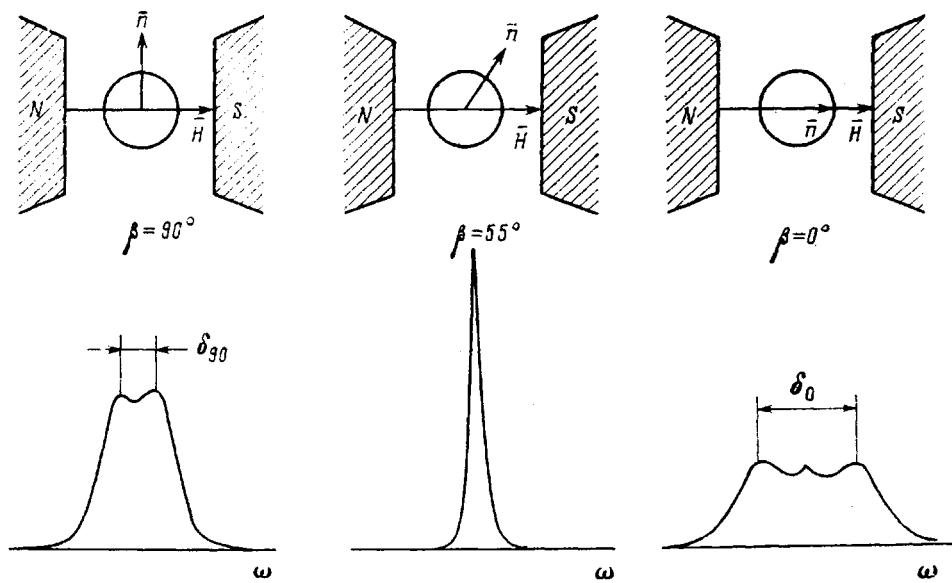


Рис. 2. Зависимость формы линии спектра ПМР от угла между директором жидкого кристалла и направлением магнитного поля

В работе [9] в качестве модели угловой зависимости использовали пропорциональность между $P_2(\cos \beta)$ и расстоянием между боковыми компонентами спектра δ , являющуюся прямым следствием уравнения (5)

$$\delta = \delta_0 P_2(\cos \beta) \quad (6)$$

Использование выражения (6) дает возможность легко перейти от кинетической зависимости ЯМР-спектра $f(\omega, t)$ релаксации угла поворота директора относительно направления поля $\beta(t)$.

В работе [7] при выводе зависимости второго момента спектра от времени в процессе перехода из неориентированного состояния в ориентированное используют квадратичную зависимость второго момента спектра от P_2 , являющуюся также прямым следствием соотношений (5)

$$M_2(\beta) = M_2(0) P_2^2(\cos \beta) \quad (7)$$

В ряде случаев [7, 10, 11, 13] уравнения (5) – (7) были использованы для анализа данных эксперимента по кинетике релаксации директора в ЖК-полимерах с мезогенными группами в основной цепи. В результате такого анализа было установлено, что оценки характерных времен поворота τ зависят от начального угла поворота β_0 и что кинетика релаксации угла между директором и полем не может быть описана монодоменной моделью поворота директора. Эти результаты инициировали разработку теоретической модели релаксации директора [10, 11], учитывающей обратные потоки.

Не пытаясь поставить под сомнение результаты работ [10, 11], следует тем не менее подчеркнуть, что для корректного вывода о применимости той или иной кинетической схемы следовало бы иметь независимое подтверждение адекватности уравнений (5) – (7), поскольку в ряде случаев [9, 14, 15, 17, 18] продемонстрированы существенные расхождения между этими уравнениями и данными эксперимента. Так, на рис. 3 приведена угловая зависимость вторых моментов спектров ПМР гребнеобразного полимерного нематика [18]. Время регистрации спектра составляло $\approx 10^{-4}$ τ , так что поворот директора в процессе измерения можно пренебречь. Однако угловая зависимость второго момента существенно отличается от предписываемой уравнением (5) (штриховая линия на рис. 3). Ясно, что в такой ситуации использование соотношений типа (6), (7) (штриховая зависимость на рис. 3 вместо сплошной) привело бы к зависимости оценок τ от β_0 и к другим кажущимся отклонениям от кинетики поворота, никак не связанным с процессом переориентации, а вызванным лишь неадекватностью угловой зависимости формы линии ЯМР-спектра.

Таким образом, выбор адекватной модели угловой зависимости ЯМР-спектра представляется не менее существенным ограничением ЯМР-методик исследования ориентационной динамики в ЖК-полимерах, чем создание монодоменной структуры в тонком слое для классических методов физики жидкких кристаллов.

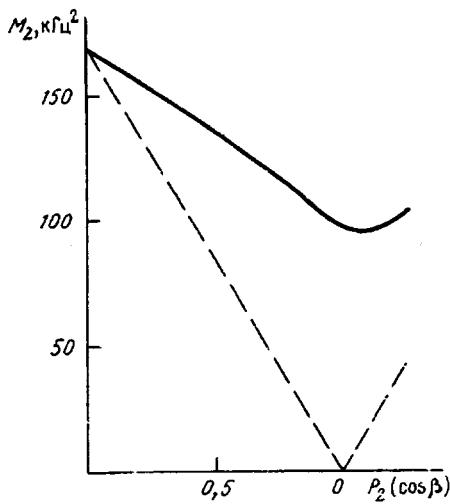
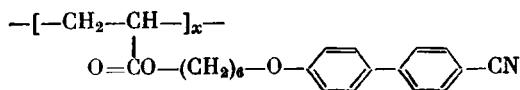


Рис. 3. Угловая зависимость второго момента спектра ПМР гребнеобразного нематического полимера



Штриховая линия соответствует идеальной макроскопической ориентации (монодоменный образец)

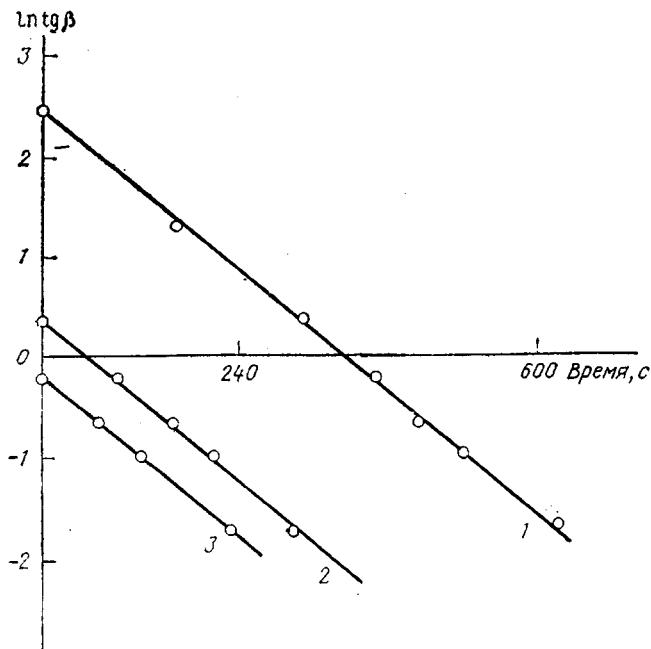
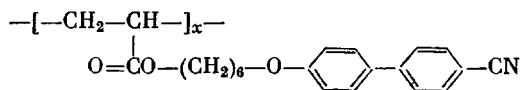


Рис. 4. Кинетика релаксации директора гребнеобразного нематика



в логарифмических координатах. $\beta_0 = 85$ (1), 55 (2), 39° (3); $\tau = 150$ с

2. Цель работы. Целью данной работы является описание ЯМР-методики исследования динамики директора в ЖК-полимерах, свободной от ограничений, связанных с адекватностью модели угловой зависимости ЯМР-спектров, а также выяснение применимости модели монодоменной переориентации для описания кинетики поворота директора в гребнеобразных полимерных нематиках.

3. Методика эксперимента. Основная идея предлагаемой методики заключается в замене математической модели угловой зависимости спектра ее непосредственной регистрацией в условиях, исключающих заметный поворот директора за время измерения.

Регистрация угловой зависимости $F(\omega, \beta_i)$ проводится следующим образом.

1. Образец быстро поворачивается на угол β_i .

2. Синхронно с окончанием поворота запускается импульсная программа, обеспечивающая регистрацию спектра⁵.

3. После окончания считывания сигнала свободной индукции образец возвращается в исходное положение и выдерживается в нем в течение времени, необходимого для полной релаксации угла между директором и полем ($\beta=0$). Далее измерения повторяются для других значений β_i .

Время измерения для одного значения угла составляет $\approx 0,5$ с. Это обеспечивает практическую неизменность ориентационной структуры во время измерения для t , начиная от нескольких секунд и выше. Поэтому угловая зависимость формы линии, полученная таким образом, однозначно соответствует той конкретной ориентационной структуре, которая существует в исследуемом образце.

Кинетическую зависимость формы линии $f(\omega, t)$ измеряли как описано выше (раздел 1.2).

3.1. Переход от кинетической зависимости спектра к кинетике поворота директора. Для каждого из спектров, зарегистрированных в различные моменты времени в процессе поворота директора $f(\omega, t)$, подбирали наиболее близкий с точки зрения критерия наименьших квадратов спектр угловой зависимости $F(\omega, \beta_i)$. Если при этом точно выполняется условие

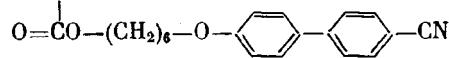
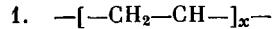
$$f(\omega, t) = F(\omega, \beta_i), \quad (8)$$

то можно утверждать, что переориентация проходит через ту же последовательность состояний, как и при повороте образца как целого на соответствующие углы β_i (ориентационная структура сохраняется в процессе переориентации) и что угол между директором образца и магнитным полем в момент времени t равен β_i ⁶.

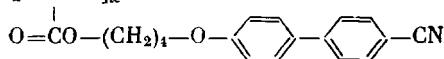
Таким образом, в отличие от методов, постулирующих угловую зависимость формы линии спектра, обсуждаемый подход позволяет не только осуществить корректный переход от спектров, зарегистрированных в различные моменты времени, к кинетике поворота директора, но и независимо контролировать неизменность ориентационной структуры в процессе переориентации.

В случае достаточно точного выполнения условия (8) дальнейший анализ заключается в выяснении адекватности кинетических уравнений (3), (4); это сводится к проверке линейности зависимости $\lg[\tan \beta(t)]$ и оценке t из угла наклона (рис. 4).

4. Объекты исследования. Предлагаемый подход к исследованию динамики директора был применен для фракций гребнеобразных нематических полиакрилатов в широком интервале длин цепи и температур ($T_{изм}$)



$x=35$	$325 \text{ K} < T_{изм} < 335 \text{ K}$	$373 \text{ K} < T_{изм} < 385 \text{ K}$
$x=70$	$330 \text{ K} < T_{изм} < 345 \text{ K}$	$394 \text{ K} < T_{изм} < 399 \text{ K}$
$x=140$	$T_{изм}=340 \text{ K}$	$399 \text{ K} < T_{изм} < 402 \text{ K}$
$x=280$	$T_{изм}=340 \text{ K}$	$397 \text{ K} < T_{изм} < 405 \text{ K}$

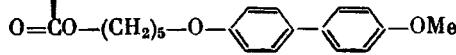


$x=540$	$T_{N/I}=388-389 \text{ K}$
$x=830$	
$x=2500$	$360 \text{ K} < T_{изм} < T_{N/I}$

⁵ Измерение угловых зависимостей и синхронизацию поворота с запуском спектрометра MSL-90 осуществляли с помощью специально сконструированного гониометра с точностью углового перемещения $0,06^\circ$.

⁶ Описанная процедура калибровки, подбор фазы и нулевой линии спектра реализованы в виде программ для ЭВМ «Aspect-3000» на спектрометре MSL-90.

3. $-[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_x-$



$$z=10 \quad T_{N/I}=405 \text{ K}$$

$$z=23 \quad T_{N/I}=411 \text{ K}$$

$$z=68 \quad T_{N/I}=415 \text{ K}$$

$$310 \text{ K} < T_{\text{изм}} < T_{N/I}$$

Результатам этих исследований будут посвящены специальные публикации в журнале «Высокомолекулярные соединения», здесь мы рассмотрим только следующие вопросы: анализ ориентационной структуры образцов в процессе переориентации; зависимость ориентационной структуры от начального угла β_0 и от размеров образца.

5. Сохранение ориентационной структуры при переориентации директора в гребнеобразных полимерных нематиках. Во всех исследованных случаях, кроме первого вблизи смектической фазы, для каждого спектра кинетической зависимости $f(\beta, t)$ удается подобрать практически неотличимый от него спектр угловой зависимости $F(\omega, \beta_i)$. Следовательно, можно утверждать, что переориентация проходит с сохранением исходной ориентационной структуры (раздел 3.1). Как правило, начальный угол β_0 выбирали равным 84° ⁷. Однако в любой момент времени t система находится в состоянии, с точки зрения спектроскопии ПМР эквивалентном тому, которое получается при повороте образца как целого на угол β_i , поэтому начальным углом можно считать любой из $\beta(t)$. Это эквивалентно утверждению о независимости ориентационной структуры в процессе переориентации от начального угла β_0 ⁸. Для большей убедительности независимость ориентационной структуры от начального угла была проверена непосредственно. На рис. 5 представлены выборочные спектры кинетических зависимостей с различным β_0 , а также $F(\omega, \beta_i)$. Видно, что спектры, соответствующие определенному углу директора с полем, совпадают независимо от того, из какого исходного состояния (β_0) они получены.

Кинетические зависимости $\beta(t)$ во всех случаях (а общее число подобных экспериментов более 100) линейны (рис. 4).

Таким образом, как с точки зрения сохранения ориентационной структуры, так и с точки зрения зависимости от времени угла между директором и магнитным полем динамика директора исследованных полимерных нематиков подчиняется монодоменной модели.

6. Поверхностные дефекты. В разделе 1.1 было постулировано пренебрежение эффектами упругости ЖК-полимера, исходя из того что размеры образца многократно превышают магнитную корреляционную длину. В то же время, анализируя угловые зависимости вторых моментов ПМР-спектров гребнеобразных смектических метакрилатов с метоксифенилбензоатными мезогенными группами, авторы работы [20] приходят к выводу о том, что до 30% вещества в образце диаметром 5 мм относится к пристеночной области сискаженной ориентационной структурой. В связи с этим представлялось необходимым экспериментально проверить корректность пренебрежения поверхностными эффектами. Ясно, что вклад в ЯМР-спектр искаженной пристеночной области тем больше, чем больше относительная поверхность образца, обратно пропорциональная его диаметру. Поэтому для выяснения роли поверхностных эффектов эксперименты по релаксации директора проводили в образцах диаметром 2,5 и 5 мм. Выяснилось, что, несмотря на вдвое больший вклад поверхностного слоя в узком образце, кинетические $f(\omega, t)$ и угловые $F(\omega, \beta)$ зависимости совершенно идентичны.

Таким образом, пренебрежение поверхностными эффектами, сделанное в разделе 1.1, справедливо.

7. Выводы. 1. Предложен метод исследования динамики директора полимерных нематиков, основанный на ЯМР-спектроскопии и позволяющий независимо следить как за изменением ориентационной структуры, так и за кинетикой релаксации угла между директором и магнитным полем.

2. Показана независимость ориентационной структуры и кинетики процесса переориентации от начального угла поворота директора для ряда гребнеобразных нематиков.

3. Подтверждена справедливость пренебрежения искаженным поверхностным слоем для больших образцов.

⁷ Полное время переориентации резко увеличивается с ростом β_0 ($\approx 3t$ при $\beta_0 = 45^\circ$; $3,5t$ при $\beta_0 = 60^\circ$; $8t$ при $\beta_0 = 84^\circ$), поэтому из соображений разумного общего времени эксперимента при больших t начальный угол β_0 уменьшали до 60° и даже до 45° .

⁸ Следует отметить, что для полимерных нематиков с мезогенами в основной цепи [10, 11] как $\beta(t)$, так и оценки t существенно зависят от β_0 .

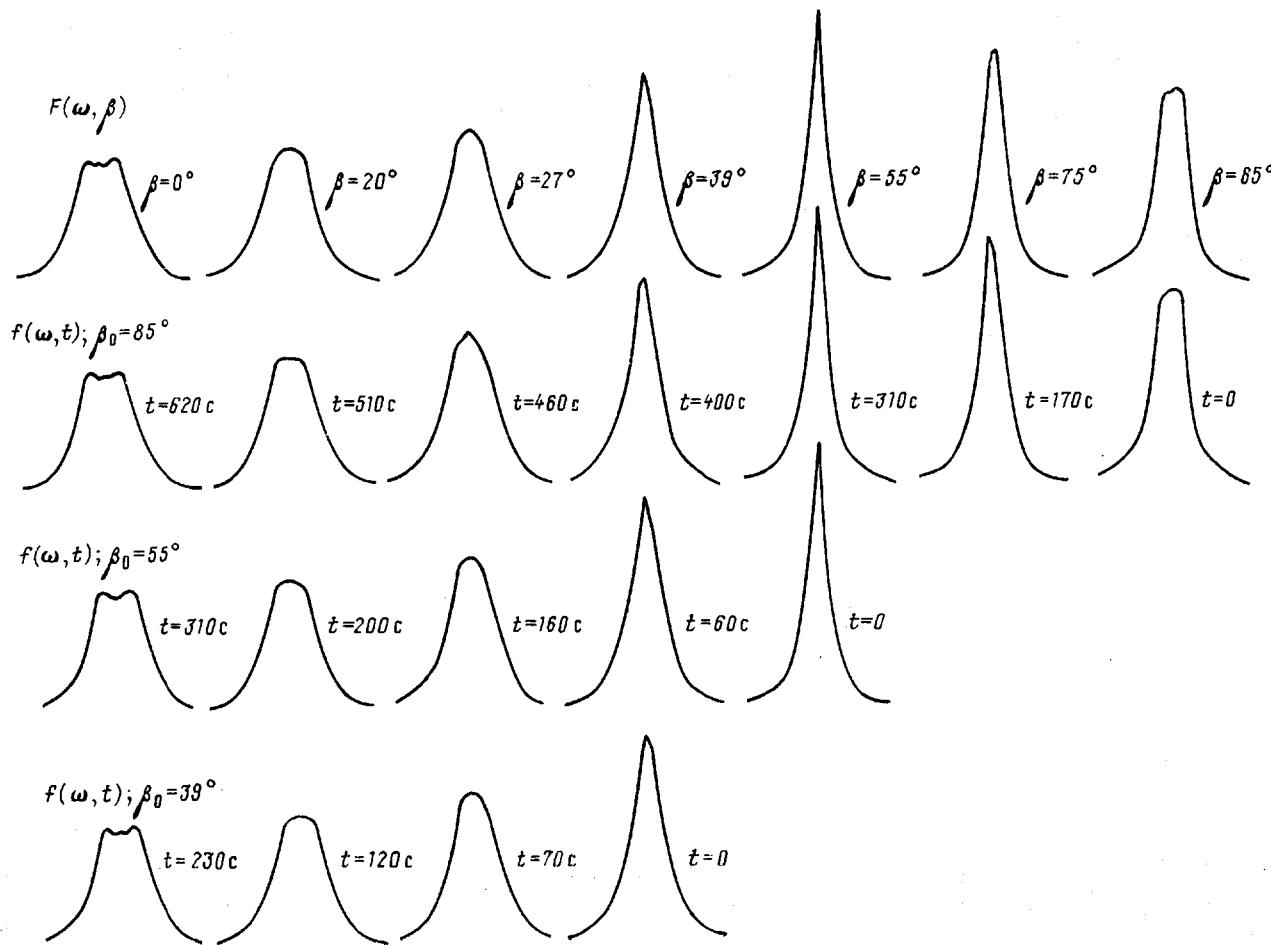
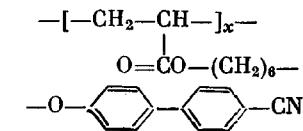


Рис. 5. Сопоставление угловой зависимости спектра ПМР гребнеобразного нематика



с временными зависимостями спектров, полученными при переориентации с различными начальными углами

4. Продемонстрировано выполнение монодоменной модели при переориентации гребнеобразных полимерных нематиков в широком интервале степеней полимеризации и температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Casagrande C., Veisie M., Weill C., Finkelman H. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1983. V. 92. № 2. P. 49.
2. Rupp W., Grossman N. R., Stoll B. // Liquid Cryst. 1988. V. 3. № 5. P. 583.
3. Яблонский С. В., Блинов Л. М., Костромин С. Г., Шибаев В. П. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 4. С. 984.
4. Bock F. J., Kneppre H., Schneider F. // Liquid Cryst. 1988. V. 3. № 2. P. 217.
5. Bock F. J., Kneppre H., Schneider F. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 9. P. 3848.
6. Van der Putten D., Schwenk N., Spiess H. W. // Liquid Cryst. 1989. V. 4. № 3. P. 341.
7. Moore J. S., Stupp S. I. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 2. P. 282.
8. Пискунов М. В., Олоновский А. Н., Строганов Л. Б., Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 6. С. 1396.
9. Киреев Е. В., Пискунов М. В., Олоновский А. Н., Губина Т. И., Костромин С. Г., Строганов Л. Б. // Тез. докл. II Всесоюз. симпоз. «Жидкокристаллические полимеры». Сузdalь, 1986. С. 26.
10. Олоновский А. Н., Пискунов М. В., Строганов Л. Б. // Тез. докл. II Всесоюз. симпоз. «Жидкокристаллические полимеры». Сузdalь, 1986. С. 26.
11. Esnault P., Volino F., Martins A. F., Kumar S., Blumstein A. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1987. V. 153. № 1. P. 143.
12. Esnault P., Casquillo J. P., Volino F., Martins A. F., Blumstein A. // Liquid Cryst. 1990. V. 7. № 5. P. 607.
13. Martins A. F., Esnault P., Volino F. // Phys. Rev. Letters. 1986. V. 57. № 14. P. 1745.
14. Строганов Л. Б., Киреев Е. В., Губина Т. И., Костромин С. Г. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Чернигов, 1988. Т. 3. Т. 382.
15. Esnault P., Casquillo J. P., Volino F. // Liquid Cryst. 1988. V. 3. № 10. P. 1425.
16. Киреев Е. В., Строганов Л. Б., Губина Т. И., Костромин С. Г., Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 261.
17. Тальрозе Р. В., Строганов Л. Б. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Чернигов, 1988. Т. 3. С. 381.
18. Киреев Е. В., Строганов Л. Б., Губина Т. И., Тальрозе Р. В., Костромин С. Г. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Чернигов, 1988. Т. 3. С. 370.
19. Limmer St., Schmiedel H., Hilner B., Lösche A., Grande S. // J. Phys. 1980. V. 41. № 8. P. 869.
20. Молчанов Ю. В., Привалов А. Ф., Америк Ю. Б., Гребнева В. Г., Константинов И. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2206.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17.04.91

L. B. Stroganov, A. N. Prokhorov, R. A. Galiullin,
Ye. V. Kireev, V. P. Shibaev,
N. A. Platé

NMR-SPECTROSCOPIC METHOD OF THE STUDY OF DIRECTOR REORIENTATION IN POLYMER NEMATICS

Summary

The method of the study of characteristic times of director reorientation and coefficients of rotational viscosity of LC polymers oriented by the magnetic field is proposed. The method is based on the comparison of two sets of NMR-spectra registered in various time moments in the course of the turn of the director of the liquid crystal and for various angles between the magnetic field and director of the liquid crystal. The method permits to avoid additional model assumptions relating the shape of the spectrum lines with the angle between the director and field and to observe the change of the orientational structure in the course of reorientation of the director.