

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.2:543.422.25

© 1992 г. М. А. Рогунова, Л. Б. Строганов, Р. В. Тальрозе,
В. П. Шибаев, Н. А. Платэ

ДИНАМИКА ПЕРЕОРИЕНТАЦИИ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО
НЕМАТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Исследована кинетика переориентации директора нематического гребнеобразного ЖК-полимера под действием магнитного поля. В широком диапазоне температур измерен коэффициент вращательной вязкости γ_1 полиакрилата с метоксифенилбензоатными мезогенными группами. Получены температурная и молекулярно-массовая зависимости γ_1 . Показано, что переориентация директора осуществляется без разрушения исходной монодоменной структуры. Сопоставление вращательной и сдвиговой вязкостей позволяет сделать заключение об участии полимерных цепей в ориентационном движении.

ЖК-состояние полимеров предполагает возможность управления их структурой с помощью магнитного поля, что обусловлено отличной от нуля анизотропией магнитной восприимчивости и достаточной молекулярной подвижностью [1]. Хорошо известно, что процесс переориентации директора нематического жидкого кристалла кинетически контролируется коэффициентом вращательной вязкости γ_1 в условиях, когда вращательный магнитный момент равен моменту внутреннего трения [2].

В соответствии с работой [2] коэффициент вращательной вязкости низкомолекулярного нематика представляет собой линейную комбинацию коэффициентов Лесли и наглядно описывается моделью Хелфриха. В том случае, когда мезогенная группа химически связана с полимерной цепью, как это имеет место в случае гребнеобразных ЖК-полимеров, вопрос о механизме процесса переориентации ЖК-директора и степени участия полимерной цепи в ориентационном процессе остается открытым. Однако, как показано в работе [1], имеющийся экспериментальный материал позволяет сделать предположение, что перестройка директора жидкого кристалла приводит в движение основные цепи макромолекул.

Подтверждение этого предположения может быть получено в результате непосредственного сопоставления коэффициентов вращательной и сдвиговой вязкостей полимера. Поэтому целью настоящей работы является измерение коэффициента вращательной вязкости и оценка его температурной и молекулярно-массовой зависимостей для полимера, реологические характеристики которого были описаны нами в работе [3].

Полимер получали методом радикальной полимеризации в растворе в бензоле; в качестве инициатора использовали ДАК. Фракционирование

**Молекулярно-массовые характеристики и температуры просветления
ЖК-полиакрилата**

Образец	Температура просветления T_{np} , °C	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	$M_z \cdot 10^{-4}$	M_w/M_n
1	148	4,28	4,96	7,44	1,16
2	144	0,935	1,06	1,32	1,13
3	138	0,439	0,496	0,921	1,13

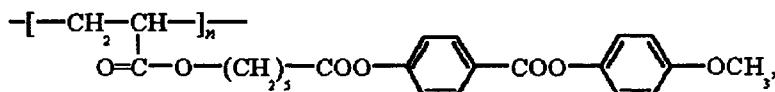
полимера из раствора в бензole проводили методом дробного осаждения метанолом. ММ и ММР определяли методом ГПХ и светорассеяния. Молекулярные характеристики и температуры фазовых переходов соответствующих фракций приведены в таблице.

Вращательную вязкость определяли методом широкополосного ПМР путем сравнения угловых и временных зависимостей формы линии спектра, как это было предложено в работе [4]. Регистрацию спектров ПМР проводили на импульсном фурье-спектрометре MSL-90 фирмы «Bruker» ($H = 2,114$ Тл, $\nu = 90$ МГц).

Полимеры дегазировали в вакууме в течение 6 ч при $p = 4 \cdot 10^{-4}$ Па, периодически нагревая образец до температуры изотропного расплава. После дегазирования ампулу с образцом отпавали под вакуумом.

Спектры ПМР регистрировали в интервале температур от T_{np} до $T_c + 20^\circ$ с интервалом $2-5^\circ$.

Исследуемый полимер, имеющий строение



образует жидккий кристалл нематического типа [5].

Для характеристики степени нематического упорядочения на рис. 1 представлены температурные зависимости параметра порядка, рассчитанного из известного соотношения расщеплений линий спектра ПМР: $S = \nu_{\text{эксп}}/\nu_{\text{теор}}$. Видно, что изменение молекулярной массы полимера на порядок не приводит к сколь-нибудь существенному изменению параметра порядка.

При повороте директора на угол β относительно магнитного поля директор релаксирует к равновесному положению, параллельному направлению поля. Этому процессу соответствует изменение формы линии спектра, приведенное на рис. 2. Кинетическая серия спектров [4], зарегистрированных для различных углов β между директором и магнитным полем. Поэтому зависимости угла поворота директора от времени строго линейны в координатах $\ln \operatorname{tg} \beta = f(t)$ для всей исследованной области температур (рис. 3). Это свидетельствует о том, что в процессе релаксации ориентационная (монодоменная) структура полимера сохраняется, и каждому моменту времени t соответствует поворот образца как целого на угол β . Последнее позволило определить характеристические времена переориентации директора и значения вращательной вязкости:

$$\operatorname{tg} \beta = \operatorname{tg} \beta_0 \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

$$\tau = \gamma_1 / H^2 \kappa \quad (2)$$

Здесь H — напряженность магнитного поля, β — угол между директором жидкого кристалла и магнитным полем, κ — анизотропия магнитной восприимчивости, γ_1 — коэффициент вращательной вязкости жидкого кристалла.

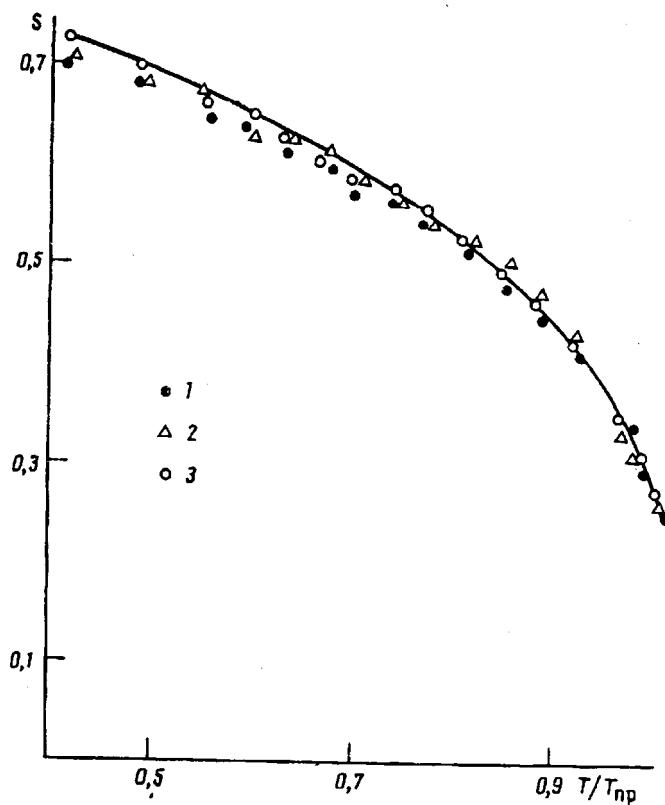


Рис. 1. Температурная зависимость параметра порядка для образцов с $M_w = 4,96 \cdot 10^3$ (1); $1,06 \cdot 10^4$ (2) и $4,96 \cdot 10^4$ (3)

ла, τ — характеристическое время переориентации директора, $\beta_0 = \beta_{t=0}$ — начальный угол между директором и магнитным полем.

Величину диамагнитной анизотропии полимера оценивали исходя из известного значения $\chi_0(10^{-7})$ для соответствующего низкомолекулярного аналога с поправкой на параметр порядка.

На рис. 4 представлены кривые температурных зависимостей вращательной вязкости для трех фракций полимера. Кривая представляет собой два линейных участка с различным углом наклона. По мере увеличения молекулярной массы полимера температура, соответствующая излому, смещается в область более высоких температур. Как видно на рис. 4, каждой области температур соответствует свое значение энергии активации вращательной вязкости (120 и 180 кДж/моль), не зависящее от молекулярной массы полимера.

Рассчитанные значения вращательной вязкости на порядки превышают коэффициенты вращательной вязкости для низкомолекулярных нематиков. Однако по крайней мере по порядку величины они хорошо согласуются с ранее определенными нами значениями коэффициентов сдвиговой вязкости для указанных полимеров [3]. Это свидетельствует о том, что значения γ_1 отражают типично «полимерную» вязкость жидкого кристалла, хотя последний образован упаковкой не основных, а боковых цепей макромолекул. Отметим, что хорошее совпадение наблюдается и в значениях энергий активации вращательной вязкости и вязкого течения (90 и 150 кДж/моль).

Другими словами, поворот директора жидкого кристалла контролируется «полимерной» вязкостью ЖК-расплава. В движение вовлекаются основные

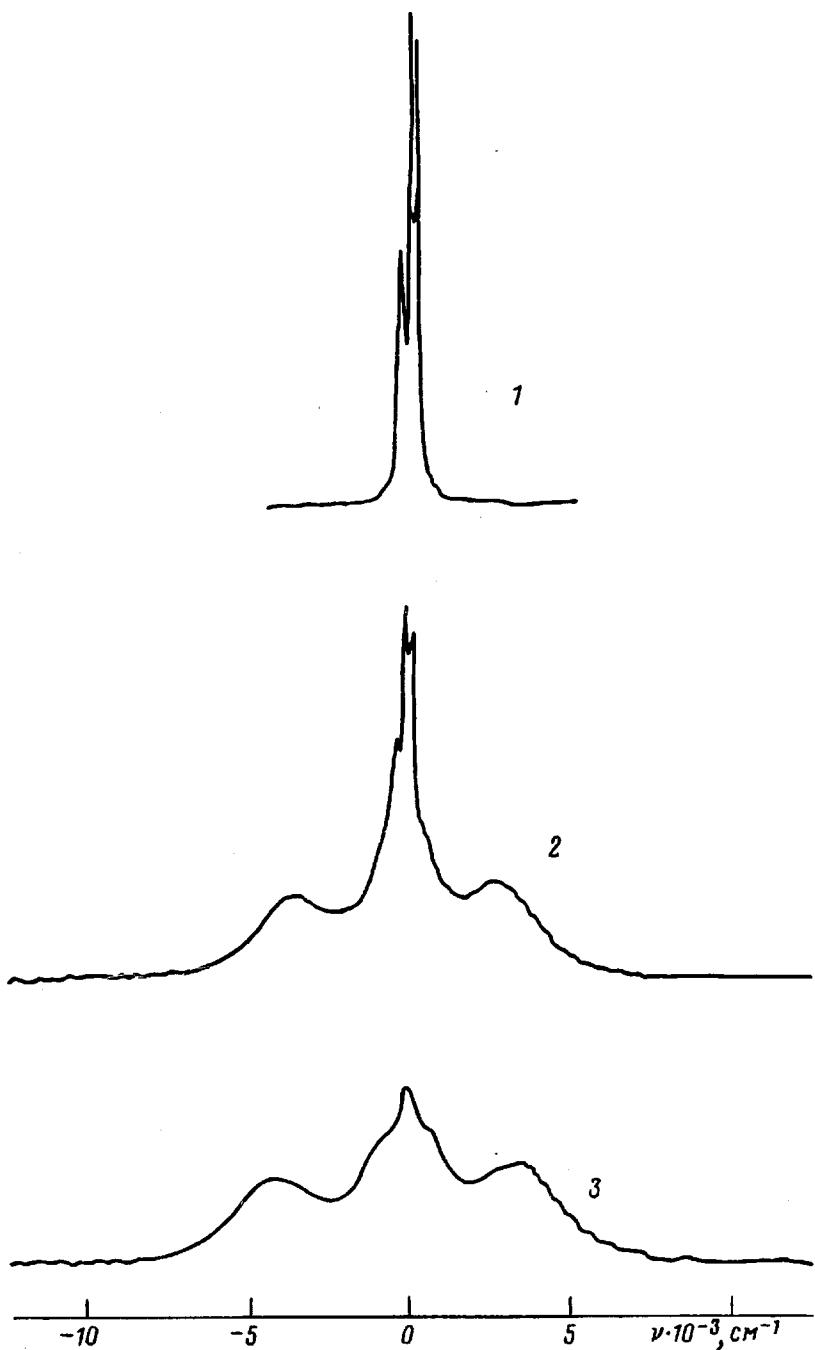


Рис. 2. Вид спектра ПМР ориентированного образца при различных углах β между директором жидкого кристалла и направлением поля, равных 55 (1), 35 (2) и 0° (3)

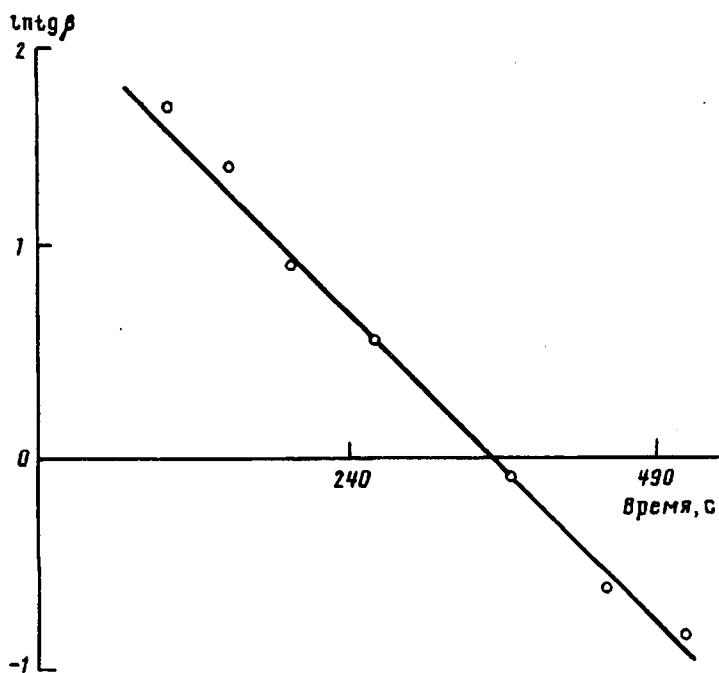


Рис. 3. Кинетика переориентации в логарифмических координатах

полимерные цепи, течение которых и обуславливает высокие значения вращательной вязкости и ее энергии активации.

На рис. 5, а представлена зависимость вращательной вязкости от молекулярной массы. Принимая во внимание сравнительно низкие значения ММ полимера и ограниченный набор фракций, тем не менее следует отметить, что зависимость $\gamma_1(P_w)$ носит экспоненциальный характер с низким значением показателя степени α , зависящим от температуры. Совершенно аналогичным образом ведет себя сдвиговая вязкость как функция молекулярной массы (рис. 5, б). При этом совершенно очевидно, что такое низкое значение показателя степени α не является следствием ЖК-упорядочения полимерного расплава, поскольку значения α для сдвиговой вязкости выше T_{np} имеют ту же величину.

Таким образом, совокупность данных — сравнимые по величине значения вращательной и сдвиговой вязкостей, соответствующие значения энергии активации вязкого течения и вращательной вязкости, а также идентичный характер молекулярно-массовых зависимостей для γ_1 и η — позволяет утверждать, что переориентация директора в боковых цепях макромолекул контролируется вязким течением основных цепей макромолекул, индуцированным взаимодействием нематического директора с магнитным полем. Вопрос о причинах низких значений α остается пока открытым: либо область исследованных молекулярных масс лежит ниже критической, с которой связывают появление физической сетки зацеплений, либо гребнеобразные полимеры с мезогенными группами, характеризующиеся существенно большей толщиной макромолекулы, чем обычные гибкоцепные полимеры, не соответствуют общепринятой модели флюктуационной сетки [6].

Исследуемый полимер, как отмечено выше, образует нематическую фазу во всем интервале температур ЖК-состояния. Помимо известных рентгенографических данных [7] это однозначно подтверждается фактом переориентации директора в магнитном поле во всей исследованной темпера-

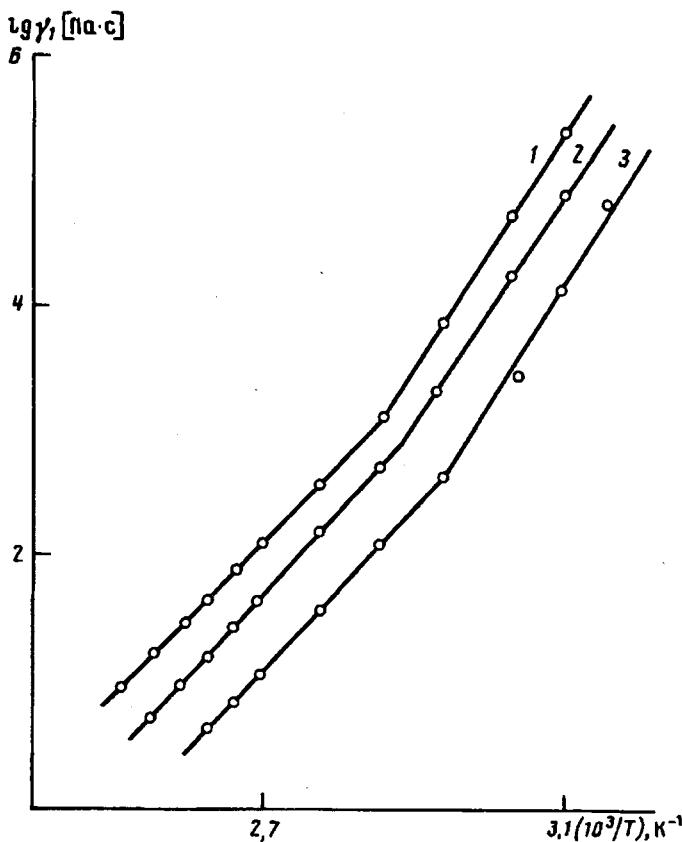


Рис. 4. Температурная зависимость вращательной вязкости для образцов с $M_w = 4,96 \cdot 10^3$ (1); $1,06 \cdot 10^4$ (2) и $4,96 \cdot 10^4$ (3)

турной области. Тем не менее на зависимости вращательной вязкости от температуры имеется ярко выраженный излом в области $70-80^\circ$. Соответствующая температура зависит от молекулярной массы полимера и по мере роста последней возрастает. Как видно из рис. 6, при тех же температурах происходит резкое изменение α . Отметим, что указанные закономерности хорошо коррелируют с поведением полимера в процессе вязкого течения [3] и позволяют предполагать наличие структурного перехода в пределах нематической фазы.

Однозначная интерпретация этого перехода пока не представляется возможной. В данном случае речь может, по-видимому, идти о появлении локальных слоевых структур, которые являются зародышами смектической фазы. Последняя была обнаружена в работе [7] для ориентированных волокон данного полимера в процессе длительного отжига при комнатной температуре. Можно полагать, что реологические характеристики оказываются более чувствительными к тем переходным процессам, которые сопутствуют кинетически заторможенному переходу нематик — смектик в данном полимере, однако для понимания природы этого перехода требуется подробное рентгенографическое исследование структуры ориентированных образцов.

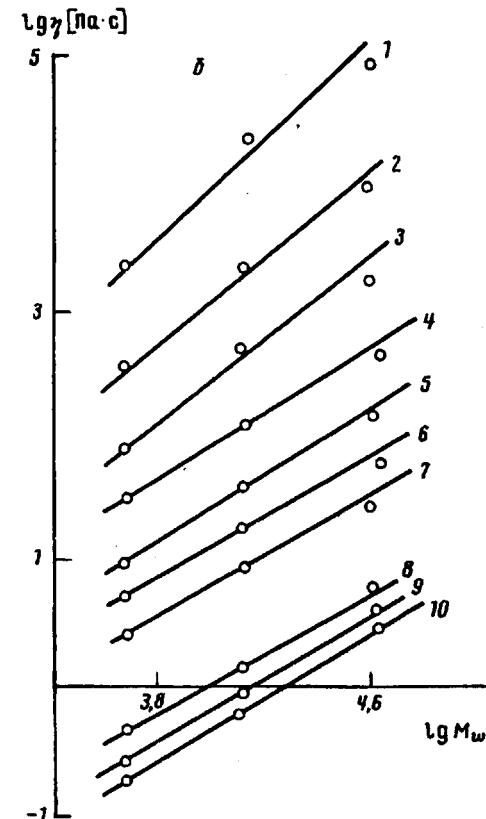
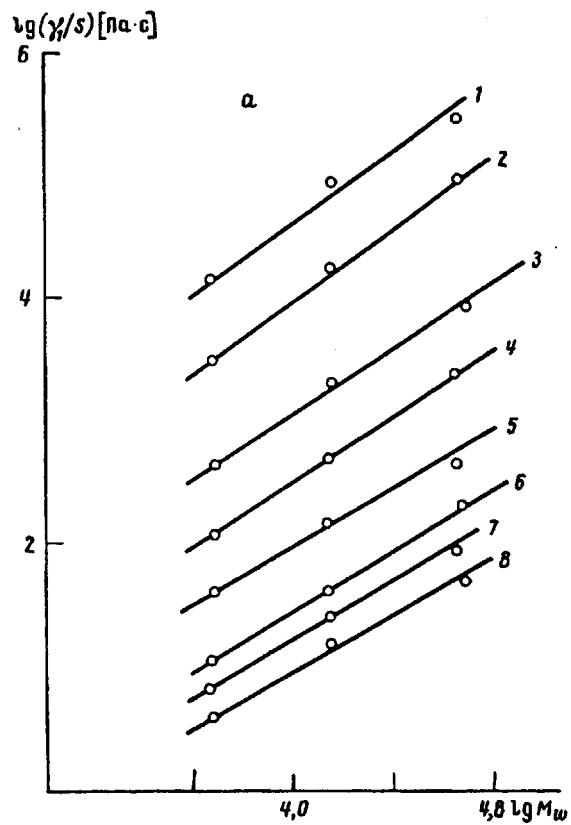


Рис. 5. Зависимость от ММ вращательной вязкости (а) и сдвиговой вязкости (б) расплава (образец 2) при различной температуре.
а: $T = 50$ (1), 57 (2), 67 (3), 77 (4), 87 (5), 97 (6), 101 (7) и 105° (8); б: $T = 50$ (1), 60 (2), 70 (3), 80 (4), 90 (5), 100 (6), 110 (7), 150 (8), 160 (9) и 170° (10) [3]

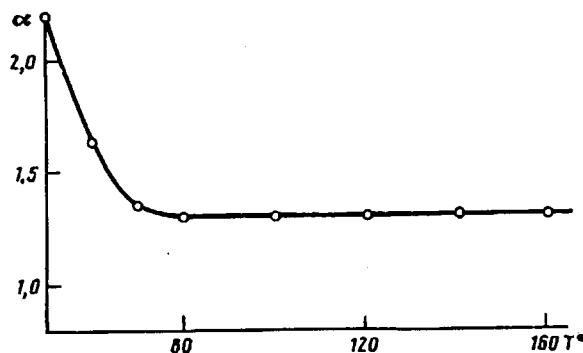


Рис. 6. Температурная зависимость показателя степени α для $\gamma_i(M)$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Жени П. Физика жидкких кристаллов. М., 1977.
2. Тальрозе Р. В., Платэ Н. А.//Жидкокристаллические полимеры/Под. ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 296.
3. Плотникова Е. П., Рогунова М. А., Тальрозе Р. В., Куличихин В. Г., Шибаев В. П.//Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1761.
4. Строганов Л. Б., Прохоров А. Н., Галиуллин Р. А., Киреев Е. А., Шибаев В. П., Платэ Н. А.//Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 146.
5. Mousa A. M., Friedzon Ya. S., Shibaev V. P., Plate N. A.//Polymer Bull. 1982. V. 6. № 8. Р. 485.
6. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977.
7. Фрейдзон Я. С. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1987.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
Российской академии наук,
Москва

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.02.92

M. A. Rogunova, L. B. Stroganov, R. V. Tai'roze,
V. P. Shibaev, N. A. Plate

DYNAMICS OF REORIENTATION OF COMB-SHAPED NEMATIC POLYMER IN THE MAGNETIC FIELD

Summary

Kinetics of reorientation of the director of nematic comb-shaped LC polymer under the action of magnetic field has been studied. The coefficient of rotational viscosity γ_i of polyacrylate containing methoxyphenyl benzoate mesogenic groups was measured in the wide temperature range. The temperature and molecular-mass dependences of γ_i were obtained. The reorientation of the director was shown to proceed without the fracture of the initial monodomain structure. The comparison of the rotational and shear viscosities permits to conclude the participation of polymer chains in the orientational motion.