

УДК 541.64

ДИНАМИКА ПОВОРОТА ДИРЕКТОРА В ГРЕБНЕОБРАЗНОМ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРЕ, ИССЛЕДОВАННАЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

© 1993 г. Е. Б. Барматов*, Л. Б. Строганов, Р. В. Тальрозе**, В. П. Шибаев*, Н. А. Платэ**

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы** Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 05.06.92 г.

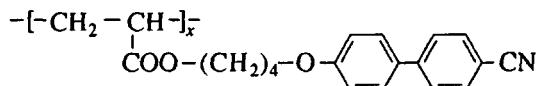
Методом широкополосной ЯМР-спектроскопии исследована кинетика поворота директора гребнеобразного жидкокристаллического полимерного нематика с цианбифенильными мезогенными группами в боковых ответвлениях. Процесс поворота директора исследованного полимера подчиняется следующим закономерностям: экспериментально наблюдаемая кинетика переориентации описывается монодоменной моделью; температурные зависимости коэффициента вращательной вязкости γ_1 удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса с аномально высокими значениями энергий активации; энергия активации растет с увеличением длины полимерной цепи; зависимости коэффициентов вращательной вязкости от длины полимерной цепи описываются степенной зависимостью; показатель степени линейно возрастает с понижением температуры от 0.9 до 2.2.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы исследователи ЖК-полимеров проявляют большой интерес к динамике процесса перестройки директора жидкого кристалла во внешних полях. Весьма информативным в таких исследованиях оказался широкополосный ЯМР. Пространственное распределение директора существенно влияет на форму линии ЯМР-спектра. Располагая моделью, связывающей параметры пространственного распределения директора с формой линии спектра, можно интерпретировать изменение во времени формы линии спектра в терминах параметров пространственного распределения директора (в простейшем случае – угол между осью нематического монокристалла и направлением магнитного поля). На сегодняшний день в рамках такого подхода выполнена серия работ по ЖК-полимерам, содержащим мезогенные группы в основной цепи [1 - 5]. В том же направлении активно ведутся работы по исследованию гребнеобразных ЖК-полимеров [6 - 17]. Существенной трудностью здесь является построение адекватной модели, связывающей пространственное распределение директора с формой линии спектра [7, 8, 10, 18]. В работе [18] предложен экспериментальный подход, позволяющий обойти эти трудности. В настоящей работе в рамках ранее предложенного подхода [18] проведено систематическое исследование динамики поворота директора в нематическом гребнеобразном акриловом полимере с цианбифенильными мезогенными группами в боковых ответвлениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования поли[4-(4-циан-4'-бифенилокси)бутилоксикарбонил]этilen



синтезировали по методике [19].

Полимер фракционировали методом дробного осаждения. Основные характеристики фракций полимера представлены в табл. 1. ММ фракций определяли вискозиметрически [20]. Температуру фазовых переходов определяли по данным поляризационной микроскопии (поляризационный микроскоп "ПОЛАМ-Р-112", снабженный нагревательной системой "Mettler" и ДСК (дифференциальный сканирующий калориметр "Du Pount 1090", скорость нагревания 10 град/мин). Установлено, что полимер во всей температурной области существования жидкого кристалла образует нематическую мезофазу.

Модель монодоменной переориентации

Самым простым типом пространственного распределения директора является монодоменное, т. е. нематический монокристалл. Для монодоменной структуры направление локального и макроскопического директора в каждой точке совпадают. В равновесии совпадают также направления внешнего магнитного поля и макроскопического директора.

Если повернуть образец так, что угол между макроскопическим директором и магнитным полем β_0 отличен от нуля, директор образца будет релаксировать к новому положению равновесия, при котором его новое направление совпадает с направлением магнитного поля. При чистом кручении и равенстве момента момента кручения, действующего со стороны магнитного поля на магнитноанизотропные группы, моменту вязкого трения в жидким кристалле макроскопический директор поворачивается таким образом, что в каждый момент времени его направление совпадает с направлением локального директора в любой точке образца. Другими словами, изменение направления оси ориентации жидкого кристалла происходит с сохранением монодоменной ориентационной структуры. Такой поворот директора называют монодоменным поворотом, а соответствующую модель – моделью монодоменной переориентации (рис. 1). Модель монодоменной переориентации приводит к экспоненциальному релаксации тангенса угла между макроскопическим директором и магнитным полем β с характерным временем переориентации τ [18].

$$\operatorname{tg} \beta = \operatorname{tg} \beta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1)$$

$$\tau = \gamma_1 / \Delta \chi H^2. \quad (2)$$

Здесь H – напряженность магнитного поля, β – угол между директором жидкого кристалла и магнитным полем, $\Delta \chi$ – анизотропия объемной магнитной восприимчивости жидкого кристалла, γ_1 – коэффициент вращательной вязкости жидкого кристалла, τ – характерное время переориентации директора, $\beta_0 = \beta_{t=0}$ – начальный угол между директором и магнитным полем.

Основные идеи метода

Чтобы воспользоваться уравнениями (1) и (2) монодоменной модели переориентации для количественного определения коэффициента вращательной вязкости и выяснения адекватности модели, необходимо получить зависимости $\beta(t)$ и определенные гарантии того, что ориентационная структура действительно сохраняется в процессе

Таблица 1. Характеристики фракций образцов нематического полимера с различной длиной цепи

Образец	T_N , °C	T_g , °C	$M_\eta \times 10^{-4}$	\bar{x}	ΔH , Дж/г
1	123.4	56	18	560	1.7
2	124.7	56	26	830	1.8
3	125.2	56	81	2530	2.1

Примечание. T_N – температура перехода изотроп-нематическая фаза; \bar{x} – средневязкостная степень полимеризации; ΔH – энталпия перехода изотропная фаза – жидкий кристалл.

поворота директора. В рамках подхода [18] это делается следующим образом (рис. 1, 2).

Вместо того, чтобы пытаться сконструировать адекватную модель зависимости формы линии ЯМР-спектра от угла $\beta - F(\omega, \beta)$, производится непосредственная регистрация калибровочной серии спектров $F(\omega, \beta_i)$ для различных углов β_i между

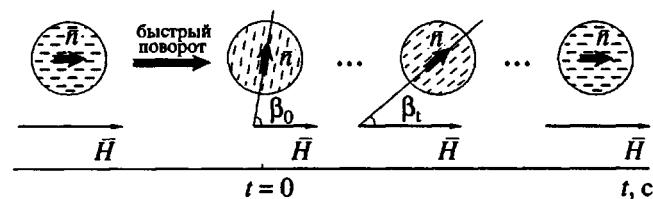


Рис. 1. Схема процесса монодоменной переориентации директора жидкого кристалла в магнитном поле.

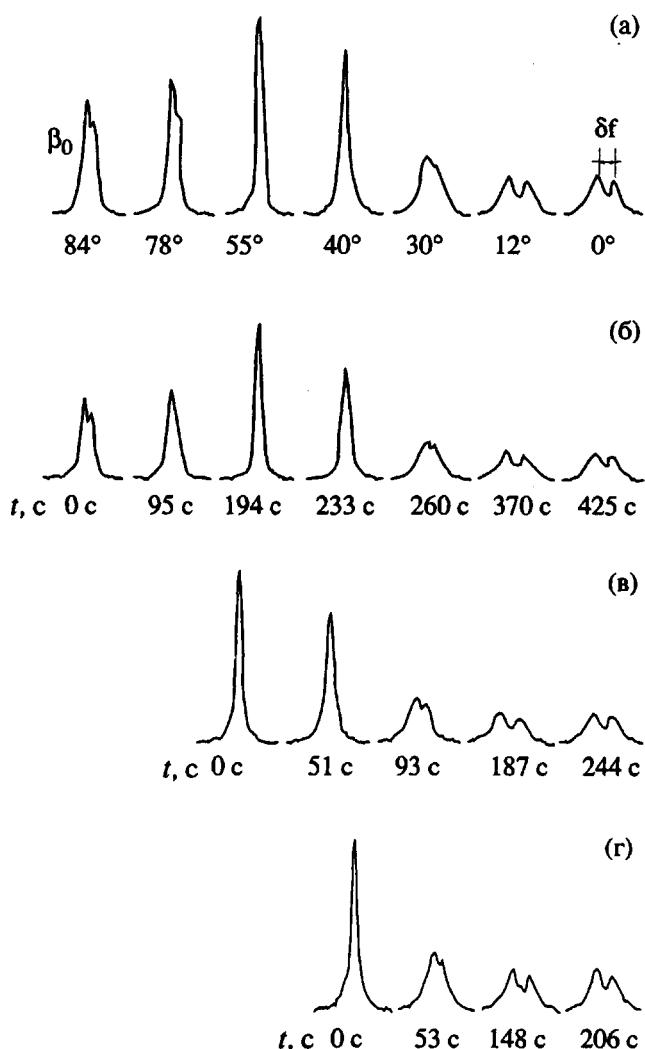


Рис. 2. Угловая $F(\omega, \beta_i)$ (а) и кинетические $f(\omega, t_k)$ (б - г) зависимости формы линии ПМР спектров образцов полимера с $\bar{x} = 560$, $T = 385$ K, $\tau = 94$ с для $\beta_0 = 84$ (б), 55 (в) и 40° (г).

директором и полем. Условия эксперимента выбираются так, что за время регистрации спектра практически не успевает произойти сколько-нибудь значительное искажение пространственного распределения директора (время регистрации $\ll \tau$).

Регистрируются ЯМР-спектры $f(\omega, t_k)$ в различные моменты времени t_k после быстрого поворота образца относительно магнитного поля на угол β_0 .

Для каждого из спектров $f(\omega, t)$ подбирается наиболее близкий спектр калибровочной серии $F(\omega, \beta_i)$. Если при этом $f(\omega, t_k)$ и $F(\omega, \beta_i)$ совпадают, то утверждается, что переориентация проходит через ту же последовательность состояний, что и при повороте образца как целого на соответствующие углы β_i (ориентационная структура сохраняется в процессе переориентации), и что углы между директором и полем в моменты времени t_k равны β_i .

Дальнейший анализ сводится к проверке линейности зависимости $\lg[\tan \beta(t_k)]$, оценке характеристического времени переориентации τ из угла наклона соответствующих прямых, и расчету γ_i с использованием значений $\Delta\chi$ и τ .

Приготовление образцов

Образец полимера (50 - 100 мг) помещали в стандартную ампулу (диаметр 5 мм), дегазировали вакуумированием (10^{-3} мм рт. ст.), периодически нагревая образец до температуры изотропного расплава. После дегазирования образец отпавали под вакуумом.

Исходную ориентационную структуру жидкого кристалла, близкую к монодоменной, создавали медленно (0.1 - 0.3 град/мин), охлаждая образец из изотропного расплава в нематическую фазу в магнитном поле ЯМР-спектрометра ($H = 2.114$ Тл).

ЯМР-спектроскопические измерения

ПМР-спектры записывали на спектрометре MSL-90 фирмы "Brücker", дооборудованном [18], во-первых, специально сконструированным гoniометром для точной регистрации угловой зависимости $F(\omega, \beta_i)$, позволяющим контролировать угол поворота образца в магнитном поле с точностью 0.06° ; во-вторых, системой внешней стабилизации магнитного поля по второму образцу; в-третьих, системой синхронизации момента поворота образца в поле с запуском импульсной программы. Суммарное время регистрации спектра ≈ 0.5 с.

Спектры "калибровочной" угловой зависимости $F(\omega, \beta_i)$ снимали через каждые $3 - 6^\circ$.

Кинетические зависимости формы линии $f(\omega, t)$ регистрировали в интервале 392 - 357 К. Начальный угол поворота директора β_0 обычно состав-

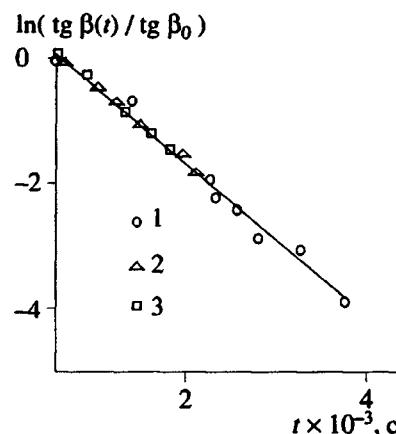


Рис. 3. Зависимость от времени угла поворота директора $\beta(t)$ для различных начальных углов поворота β_0 в координатах, уравнения (1). Образец с $\bar{x} = 560$. $T = 385$ К, $\tau = 94$ с, значения $\beta_0 = 84$ (1), 55 (2) и 39° (3).

лял 84° . При больших временах переориентации β_0 уменьшали до $60 - 45^\circ$ с целью экономии времени эксперимента [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проверка адекватности монодоменной модели

Необходимым условием использования уравнений (1) и (2) для количественного определения коэффициента вращательной вязкости является соответствие процесса переориентации директора монодоменной модели. Чтобы достаточно корректно установить адекватность реального процесса поворота директора монодоменной модели, были использованы три независимых подхода: 1) сравнение спектров кинетических серий $f(\omega, t)$ при разных начальных углах поворота β_0 со спектрами калибровочной угловой зависимости $F(\omega, \beta_i)$; 2) проверка адекватности уравнения (1) реальной кинетике релаксации угла $\beta(t)$; 3) проверка независимости кинетики релаксации $\beta(t)$ от начального угла поворота β_0 . Рис. 2 демонстрирует практическое полное совпадение спектров $f(\omega, t_k)$ и $F(\omega, \beta_i)$ для различных β_0 в полном соответствии с монодоменной моделью переориентации. На рис. 3 представлены типичные кинетические зависимости угла между направлением директора и магнитного поля $\beta(t)$ в координатах уравнения (1). Как линейный характер зависимостей, так и независимость кинетики релаксации угла от β_0 не вызывают сомнений. Аналогичная ситуация наблюдается во всех исследованных случаях.

Таким образом, переориентация директора исследованного гребнеобразного нематического полимера протекает по монодоменному механизму.

Коэффициенты вращательной вязкости

Коэффициенты вращательной вязкости рассчитывали по уравнению (2), в которое входят напряженность магнитного поля (2.114 Тл), характерное время переориентации директора τ и анизотропия объемной магнитной восприимчивости $\Delta\chi = \chi_{||} - \chi_{\perp}$.

Характерное время переориентации τ определяли из угла наклона прямых (рис. 3), соответствующих уравнению (1).

Анизотропию магнитной восприимчивости $\Delta\chi$ для фракции с $\bar{x} = 560$ измеряли методом Гюй¹. Результаты измерений представлены на рис. 4. ЖК-фазы фракций полимера с различной степенью полимеризации могут иметь различную упорядоченность и, следовательно, различную анизотропию магнитной восприимчивости. Для количественной оценки упорядоченности ЖК-фаз фракций полимера были измерены величины параметра ориентационного порядка S . Параметр порядка оценивали классическим способом [21] из величины дублетного расщепления ПМР-спектров δ_f (рис. 2)

$$S = \delta_f/A, \quad A = 25.6 \text{ кГц.}$$

Анализ температурных зависимостей параметра порядка для разных фракций, представленных на рис. 5, приводит к выводу об одинаковой в пределах ошибки эксперимента упорядоченности ЖК-фаз для фракций с $\bar{x} = 560$, $\bar{x} = 830$, $\bar{x} = 2530$. В связи с этим во всех дальнейших расчетах $\Delta\chi(T)$ для цепей с $\bar{x} = 830$ и $\bar{x} = 2530$ считается равным $\Delta\chi(T)$ для $\bar{x} = 560$ (рис. 4).

Коэффициенты вращательной вязкости, рассчитанные на основе всех приведенных данных, суммированы в табл. 2.

¹ Авторы благодарят проф. Ф. Ардуа и М.-Ф. Ашар из научного Центра Университета г. Бордо (Centre de Recherche Paul Pascal) за помощь в проведении магнитных измерений.

Таблица 2. Коэффициенты вращательной вязкости γ_1 , Па·с фракций полимерного нематика при различных температурах

$T, \text{ К}$	Значения γ_1 для \bar{x}		
	560	830	2530
392	9.6×10^2	1.8×10^3	1.6×10^4
383	4.8×10^3	1.5×10^4	2.8×10^4
378	0.9×10^4	2.19×10^4	8.7×10^4
368	7.2×10^4	2×10^5	7.2×10^5
357	2.6×10^5	1.4×10^6	10^7

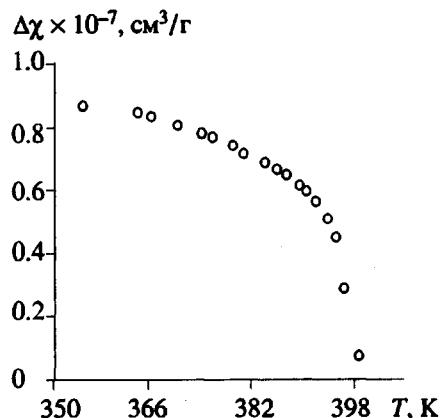


Рис. 4. Температурная зависимость анизотропии объемной магнитной восприимчивости нематического полимера с $\bar{x} = 560$.

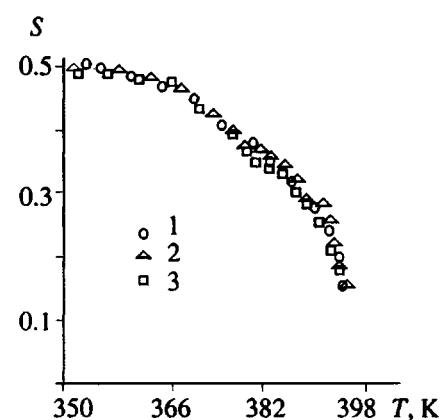


Рис. 5. Температурная зависимость параметра ориентационного порядка S фракций нематического полимера с $\bar{x} = 560$ (1), 830 (2) и 2530 (3).

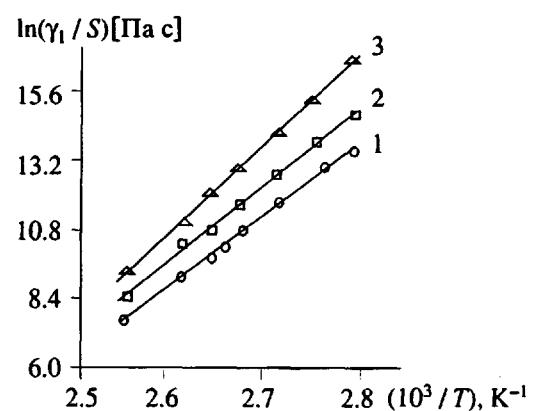


Рис. 6. Температурные зависимости отношения коэффициентов вращательной вязкости γ_1 к параметрам порядка S в координатах Аррениуса для различных фракций нематического полимера. Значения $x = 560$ (1), 830 (2) и 2530 (3).

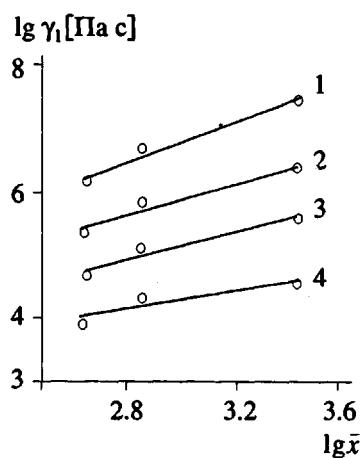


Рис. 7. Зависимость коэффициентов вращательной вязкости γ_1 от длины полимерной цепи в логарифмических координатах при температурах 357 (1); 368 (2); 378 (3) и 392 К (4).

Температурные зависимости коэффициентов вращательной вязкости

Данные по температурной зависимости γ_1/S в координатах Аррениуса приведены на рис. 6. Температурная зависимость коэффициентов вращательной вязкости всех фракций хорошо описывается аррениусовской зависимостью

$$\gamma_1 = S \exp(E_a/RT).$$

Энергия активации для различных фракций полимера представлена ниже.

\bar{x}	560	830	2530
E_a , кДж/моль	160	195	240

Обращают на себя внимание аномально высокие значения энергии активации (160 - 240 кДж/моль). Энергия активации растет с увеличением длины цепи ЖК-полимера.

Молекулярно-массовая зависимость коэффициентов вращательной вязкости

Зависимость γ_1 от степени полимеризации полимера в логарифмических координатах представлена на рис. 7. Показатели степени α , оцененные из наклона прямых ($\gamma_1 = (\bar{x})^\alpha$), приведены на рис. 8. Наблюдается практически линейный рост α с понижением температуры. Низкие значения α (0.84 - 2.2), по-видимому, свидетельствуют о том, что длина цепи исследованного полимера ниже критического значения, соответствующего появлению в полимере пространственной сетки зацеплений макромолекул [22].

ВЫВОДЫ

Основные результаты работы могут быть суммированы следующим образом.

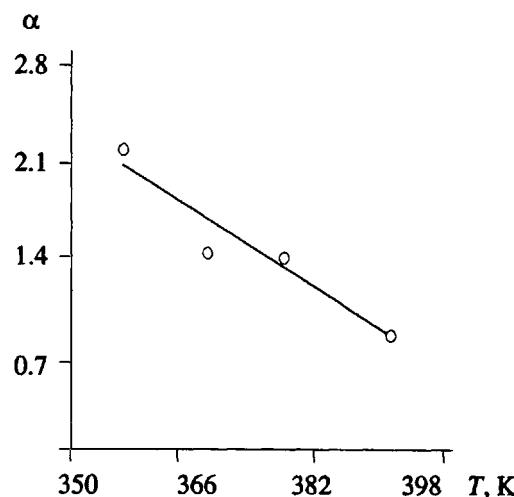


Рис. 8. Температурная зависимость показателя степени α в уравнении $\gamma_1 = (\bar{x})^\alpha$.

1. Кинетика переориентации директора ЖК-полимера описывается монодоменной моделью течения.

2. Температурные зависимости коэффициентов вращательной вязкости гребнеобразного нематика удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса $\gamma_1 = S \exp(E_a/RT)$ с аномально высокими значениями энергии активации.

3. Зависимости коэффициентов вращательной вязкости от длины полимерной цепи описываются степенной зависимостью. Показатель степени α линейно растет с понижением температуры от 0.84 до 2.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Esnault P., Volino F., Martins A.F., Kumar S., Blumstein A. // Mol. Cryst. Liquid. Cryst. 1987. V. 153. P. 143.
2. Klein T., Hong Xi Yun, Esnault P., Blumstein A., Volino F. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 3731.
3. Moore I.S., Stupp S.I. // Macromolecules. 1987. V. 20. N. 3. P. 282.
4. Esnault P., Casquilho J.P., Volino F., Martins A.F., Blumstein A. // Liquid. Cryst. 1990. V. 7. N. 5. P. 607.
5. Martins A.F., Esnault P., Volino F. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. N. 14. P. 1745.
6. 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. 382.
7. 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. 381.
8. 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.
9. Roth H. // Liquid. Cryst. 1992. V. 11. N. 1. P. 31.

10. Talrose R.V., Kireev E.V., Rogunova M.A., Stroganov L.B. // Abstracts of Papers 33 IUPAC Intern. Symp. on Macromolecules. Montreal, 1990. Sec. 2.8.2.
11. Stroganov L.B., Barmatov E.B., Rogunova M.A. // Abstracts of Papers Summer European Liquid Crystals Conference. Vilnius, 1991. V. 1. P. 80.
12. Barmatov E.B., Galiullin R.A., Stroganov L.B. // Abstracts of Papers Intern. Scholl-Seminar "Modern Problems of Physical Chemistry of Macromolecules". Pushchino, 1991. P. 82.
13. Строганов Л.Б., Киреев Е.В., Рогунова М.А., Костромин С.Г., Шибаев В.П. // Тез. докл. IX Всесоюз. симп. по реологии. Одесса, 1991. С. 197.
14. 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.
15. Киреев Е.В., Пискунов М.В., Олоновский А.Н., Губина Т.И., Костромин С.Г., Строганов Л.Б. // Тез. докл. II Всесоюз. симп. "Жидкокристаллические полимеры". Сузdal', 1986. С. 26.
16. Олоновский А.Н., Пискунов М.В., Строганов Л.Б. // Тез. докл. II Всесоюз. симп. "Жидкокристаллические полимеры". Сузdal', 1986. С. 26.
17. Рогунова М.А., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 46.
18. Stroganov L.B., Prokhorov A.N., Galiullin R.A., Kireev E.V., Shibaev V.P., Plate N.A. // Polym. Sci. USSR. 1992. V. 34. N. 1. P. 89.
19. Костромин С.Г., Шибаев В.П., Платэ Н.А. А.с. 887574 СССР // Б.И. 1981. № 45.
20. Губина Т.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988. 192 с.
21. Де Женн П. // Физика жидких кристаллов / Пер. с англ. под ред. А.С. Сонина. М.: Мир, 1977.
22. Виноградов Г.В., Малкин А.Ф. // Реология полимеров. М.: Химия, 1977.

¹H NMR Spectroscopic Investigation of the Dynamics of Director Rotation in a Comb-Shaped Liquid Crystal Polymer

E. B. Barmatov*, L. B. Stroganov[†], R. V. Tal'roze, V. P. Shibaev*, and N. A. Platé****

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119899 Russia

**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii Pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract – Wide-band ¹H NMR spectroscopy was used to investigate the kinetics of director rotation in a comb-shaped polymer nematic having cyanobiphenyl mesogenic groups in the side chains. The director rotation was found to conform to the following general features: the experimentally observed kinetics of director reorientation was interpreted in terms of the monodomain model; coefficients of rotational viscosity versus temperature plots were satisfactorily described by the Arrhenius equation with abnormally high activation energies; activation energy increased with an increase in polymer chain length; the rotational viscosity coefficient was related to polymer chain length via an exponential dependence; an increase in temperature was accompanied by a linear increase of the exponent from 0.9 to 2.2.