

УДК 541.64:539.3.537.81

УПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ И БОКОВЫХ ЦЕПЯХ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ¹

© 1994 г. Л. Н. Андреева*, А. П. Филиппов*, В. Н. Цветков*, В. В. Зуев*,
С. С. Скороходов*, Р. Центель**, Х. Потш**

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

***Институт органической химии Университета им. Гутенберга
D-6500, Майнц, Германия*

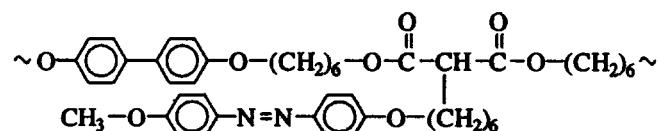
Поступила в редакцию 22.09.93 г.

Исследованы ориентационные упругие деформации в магнитном поле и температуры фазовых переходов термотропно мезогенного "комбинированного" ароматического полиэфира с мезогенными группами как в боковой, так и в основной цепи в интервале ММ от 900 до 10200. Показано, что в исследованной области ММ двойное лучепреломление полностью ориентированного нематика и соответственно степень его ориентационного порядка не зависят от ММ. При изменении относительной температуры от -2 до -30°C параметр ориентационного порядка увеличивается от 0.35 до 0.55. Константы упругости продольного изгиба по порядку величины совпадают с таковыми для исследованных ранее высокомолекулярных и низкомолекулярных нематиков. При этом зависимость констант от ММ не обнаружена.

В недавно опубликованных работах [1 - 3] представлены результаты исследований ориентационных упругих деформаций во внешних магнитном и электрическом полях в массе термотропных ароматических полимеров (АПЭ) с мезогенными ядрами в основной цепи, разделенными диэтиленгликоловыми (АПЭ-ДЭГ) [1, 3] и силоксановыми (АПЭ-С) [2, 3] гибкими фрагментами. В этих исследованиях получила развитие и была усовершенствована методика, применявшаяся к низкомолекулярным нематикам много лет назад [4 - 7]. Эти исследования позволили определить для указанных полимерных нематиков температурную зависимость степени ориентационного порядка S и константы упругости продольного изгиба K_3 . Было показано, что величина параметра порядка нематических АПЭ может достигать высоких значений $S \approx 0.8$, а значения K_3 для этих жидкокристаллов по порядку величины совпадают с известными для низкомолекулярных термотропных нематиков [7 - 9]. При этом для АПЭ-С в исследованном интервале ММ (степени полимеризации от 5.5 до 25) как параметр порядка S , так и модуль упругости K_3 не зависят от ММ.

В настоящей работе представлены результаты исследования равновесных текстур, возникающих в магнитном поле в массе полимера, имею-

щего "комбинированную" структуру с мезогенными группами как в боковых, так и в основных цепях (гребнеобразный "комбинированный" полимер с гексаметиленовыми фрагментами в основной и боковых цепях - ГКП):



Синтез полимера и температуры фазовых переходов для нефракционированного образца представлены в работах [10, 11]. В этих работах показано также, что помимо нематической ЖК-фазы ГКП, имеет несколько смектических фаз, а линейный полимер, структура которого соответствует основной цепи ГКП, имеет лишь смектическую мезофазу.

Исследования молекулярных характеристик ГКП в разбавленных растворах [12] показали, что его макромолекулы характеризуются значительной равновесной гибкостью основной цепи (длина статистического сегмента Куна $A = 18 \text{ \AA}$).

В настоящей работе исследовано девять фракций и два нефракционированных образца ГКП, ММ которых по данным работы [12] приведены в таблице. Здесь же представлены температуры фазовых переходов: кристалл-смектик T_m , смектик-нематик T_n и нематик-изотропный расплав T_0 . Температуры фазовых переходов определяли поляризационно-микроскопическим методом,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5778).

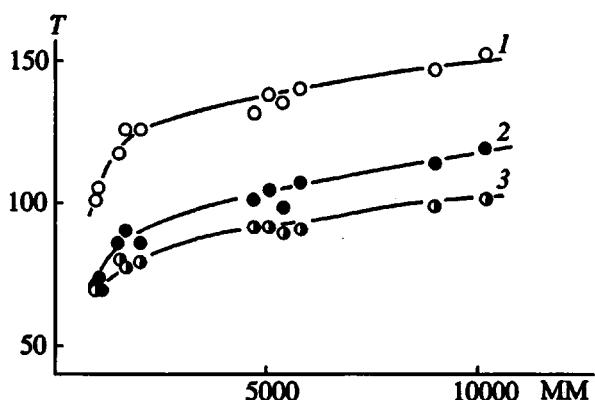


Рис. 1. Температура фазовых переходов нематик-изотропный расплав (1), смектик-нематик (2) и кристалл-смектик (3) для ГКП в зависимости от ММ полимера.

изучая воздействие магнитного поля на препарат в зависимости от температуры. Эта методика оказалась особенно полезной при определении температуры перехода нематик-смектик, по-

скольку интерференционные картины нематика, ориентированного магнитным полем, при понижении температуры до T_{ns} исчезают.

На рис. 1 температуры фазовых переходов отложены в зависимости от ММ. В исследованной области ММ T_m , T_{ns} и T_0 существенно зависят от ММ, увеличиваясь почти на 50°C при изменении ММ от 900 до 10000. При этом температурный интервал существования нематической мезофазы практически не зависит от ММ и составляет 30 - 40°C. Иная ситуация характерна для смектической мезофазы. Ширина температурной области существования смектических фаз для наиболее высокомолекулярных из исследованных фракций ГКП, превышает 15°C. При уменьшении ММ этот интервал сужается практически до 1 - 2°C, и для ряда низкомолекулярных образцов в некотором температурном интервале наблюдается сосуществование по крайней мере трех фаз: кристаллической, нематической и смектической. По-видимому, увеличение ММ исследуемого "комбинированного" гребнеобразного полимера способствует возникновению и увеличению стабильности более упорядоченных мезофаз.

Данные поляризационно-микроскопических исследований показывают, что для наиболее высокомолекулярных фракций ГКП температурная область перехода нематик-изотропный расплав составляет 0.5 - 1°C, в то время как для низкомолекулярных фракций ширина бифазной области увеличивается до 3°C. Учитывая более резкую зависимость температуры фазового перехода T_0 от ММ в низкомолекулярной области по сравнению с высокомолекулярной, этот можно объяснить полидисперсностью фракций.

Примененная в данной работе методика исследования упругих ориентационных деформаций подробно описана в работах [1, 2]. Однородную гомеотропную текстуру получали в тонком слое вещества, ограниченном плоской и сферической поверхностью кварцевых стекол. Стекла и линзы предварительно обрабатывали концентрированной серной кислотой и промывали дистиллированной водой. Использовали линзы с радиусами кривизны R от 1.51 см до 2.56 см. Измерения проводили в магнитном поле напряженностью до 26000 Э, направленном параллельно плоскости слоя исследуемого вещества. Температуру T препарата, помещенного в специальную печь, регулировали с точностью до 0.5°C. Для фракций ГКП однородно ориентированные гомеотропные текстуры удалось получить в слоях толщиной до 100 мкм, в то время как для нефракционированного образца – лишь в слоях толщиной до 30 мкм. Вероятно, это связано с большей чистотой фракций по сравнению с нефракционированным образцом.

Поляризационно-микроскопические картины нематика одной из фракций полимера, дефор-

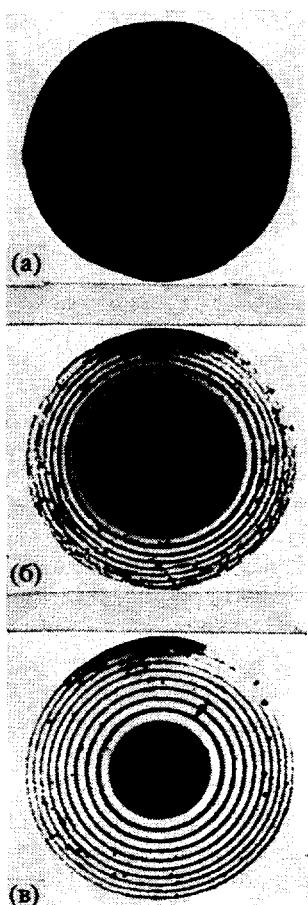


Рис. 2. Поляризационно-микроскопические картины гомеотропного слоя фракции 3 ГКП в отсутствие (а) и в присутствии деформирующего магнитного поля $H = 10000$ (б) и 25000 Э (в).

мированного магнитным полем, представлены на рис. 2.

Деформации в магнитном поле носят четко выраженный пороговый характер. Критическая граница отделяет недеформированную гомеотропную часть препарата от деформированной, в которой наблюдаются интерференционные полосы, соответствующие оптической разности хода, кратной длине волны света $\lambda = 546$ нм. Увеличение напряженности магнитного поля приводит к уменьшению радиуса критической границы r_k и соответственно к уменьшению критической толщины $Z_k = R - \sqrt{R^2 - r_k^2}$.

Все обсуждаемые ниже количественные результаты относятся к такому состоянию системы, когда процессы переориентации под действием магнитного поля полностью завершены. Длительность этих процессов для исследованных полимерных нематиков заметно превосходит известные из литературы [2, 8] времена ориентации низкомолекулярных нематиков и достигает нескольких минут при толщине слоя $Z = 30$ мкм. Для всех фракций ГКП обнаружено увеличение времени переориентации при уменьшении температуры препарата (рис. 3а). При этом при заданной температуре препарата T длительность процесса переориентации заметно увеличивается при повышении ММ (рис. 3б). Представляется существенным отметить также тот факт, что при близких T и ММ время переориентации ГКП по крайней мере на порядок меньше, чем соответствующие времена для линейного нематического жидкого кристалла АПЭ-С [2].

Используя поляризационно-микроскопические картины рис. 2 можно определить значения двух фундаментальных параметров жидкого кристалла — модуля продольного изгиба K_3 , характеризующего силы межмолекулярного ориентационного взаимодействия в нематике, и величину двойного лучепреломления Δn мезофазы, характеризующую степень его ориентационного порядка [13].

На рис. 4 представлены зависимости эффективной оптической анизотропии $\Delta n' = n_e' - n_0$ от относительной толщины слоя Z/Z_k для одной из фракций ГКП в сильных магнитных полях при различных температурах. Величина эффективного двойного лучепреломления $\Delta n'$ деформированного полем препарата в слое толщиной Z может быть определена по числу интерференционных полос m , отсчитанных от критической границы до рассматриваемой точки, из соотношения

$$\Delta n' = m\lambda/Z. \quad (1)$$

Уменьшение $\Delta n'$ в тонких слоях отражает неполную переориентацию директора в таких слоях. Предельное значение $\Delta n'$, достигаемое в области

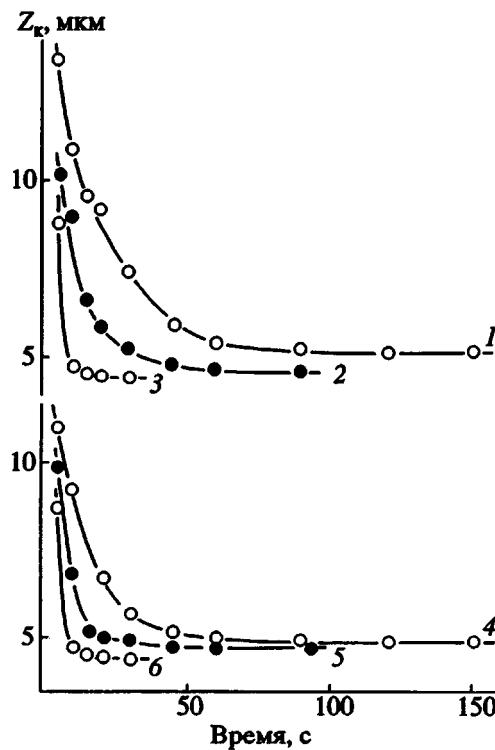


Рис. 3. Изменение во времени критической толщины Z_k после включения магнитного поля $H = 16000$ Э для ГКП с $M = 2000$ при $\Delta T = -30$ (1), -19 (2), -7°C (3) и при $T = 119 \pm 1^\circ\text{C}$ для фракций с $M = 5800$ (4), 5400 (5) и 2000 (6).

больших Z/Z_k , дает величину оптической анизотропии $\Delta n = n_e - n_0$ полностью ориентированного нематика при данной температуре. Для определения Δn по экспериментальным значениям $\Delta n'$ использовали приближенную формулу $\Delta n'/\Delta n = 1 - 2Z_k/\pi Z$, справедливую при больших Z/Z_k .

ММ и температура фазовых переходов кристалл-смектик T_m , смектик-нематик T_{sn} и нематик-изотропный расплав T_0 для фракций ГКП

Фракция, №	M	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_{sn}, ^\circ\text{C}$	$T_0, ^\circ\text{C}$
1	10200	100	118	150.5
2	9000	98	113	145
3	5800	90	107	139
4	5400	89	98	134.5
5	5100	91	104	137
6*	4700**	91	101	131
7	2000	79	86	126
8	900	70	71	101
9	1600	77	90	126
10*	1500	80	86	118.5
12	1000**	70	73	106

* Нефракционированные образцы.

** Определены по характеристической вязкости $[\eta]$ в хлороформе и соотношению $[\eta] = 2.19 \times 10^{-2} M_w^{0.2}$ (дл/г) [12].

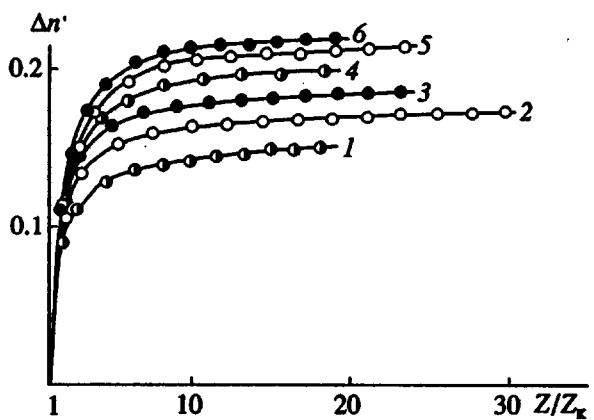


Рис. 4. Эффективное двойное лучепреломление $\Delta l'$ в зависимости от относительной толщины слоя Z/Z_k фракций ГКП с $M = 4700$ при $\Delta T = -2$ (1), -16 (4), -32°C (6) и с $M = 2000$ при $\Delta T = -7$ (2), -9 (3) и -25°C (5).

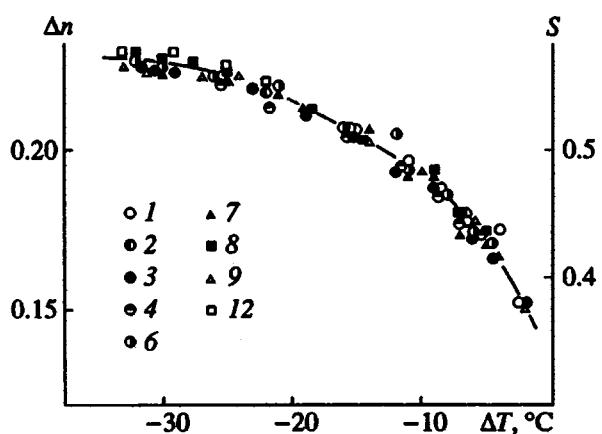


Рис. 5. Температурные зависимости оптической анизотропии Δl и параметра порядка S для фракций ГКП. Номера точек соответствуют номерам фракций в таблице.

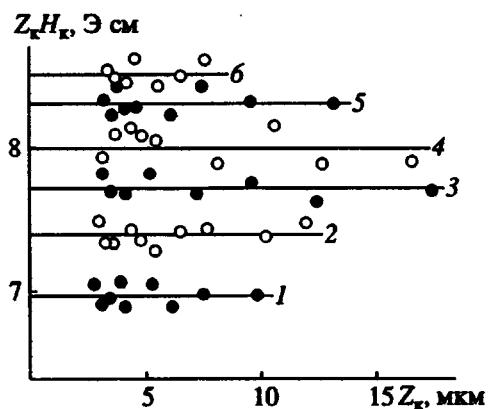


Рис. 6. Зависимость величины $Z_k H_k$ от толщины слоя Z_k для фракции 6 при $\Delta T = -4.5$ (1), -6 (2), -30°C (6) и для фракции 3 при $\Delta T = -12$ (3), -19 (4) и -29°C (5).

Полученные для исследованных полимеров значения Δl представлены на рис. 5 в зависимости от относительной температуры $\Delta T = T - T_0$. Абсолютные значения Δl для ГКП заметно больше величин оптической анизотропии для исследованных ранее АПЭ [1 - 3]. Это естественно, если учесть, что боковые цепи макромолекул ГКП содержат сильно анизотропные азобензольные группы.

Экспериментальные значения Δl для разных фракций ГКП в пределах погрешности ложатся на одну кривую в зависимости от ΔT (рис. 5), т.е. двойное лучепреломление данного полимерного нематика не зависит от ММ. Это имеет важное значение, поскольку оптическая анизотропия Δl нематика непосредственно характеризует степень его ориентационного порядка S [13]. Следовательно, указанный экспериментальный факт означает, что при заданной температуре ΔT для различающихся по ММ фракций ГКП степени порядка S практически совпадают.

Значения параметра S для исследованного жидкого кристалла можно оценить, преобразовав, как это сделано в работе [2], шкалу Δl в шкалу S . При этом предполагается, что как и для низкомолекулярных нематиков $S = 0.5$ при $\Delta T = -13^\circ\text{C}$ [14]. Шкала значений S для фракций ГКП приведена на рис. 5. Здесь следует отметить, что нам удалось определить значения параметра порядка S в непосредственной близости от точки фазового перехода нематик-изотропный расплав. Значения S , а также значения константы упругости K_3 получены при температурах, отличающихся от T_0 всего на 2°C . Для полимерных нематиков трудности исследований в этой области связаны со значительной шириной фазового перехода нематик-изотропный расплав и соответственно с трудностью получения однородно ориентированной гомеотропной текстуры, что в нашем случае является необходимым условием проведения эксперимента.

На рис. 6 представлены значения произведения критической толщины слоя на напряженность приложенного магнитного поля $Z_k H_k$ в зависимости от величины Z_k . При заданной температуре ΔT величина $Z_k H_k$ остается постоянной во всей исследованной области толщин Z . Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что для рассматриваемых полимерных жидкких кристаллов по крайней мере при $Z < 20 \mu\text{мм}$ выполняется закон Фредерикса

$$Z_k H_k = \pi \sqrt{K_3 / \Delta \chi}, \quad (2)$$

где $\Delta \chi$ – диамагнитная анизотропия единицы объема нематика. Отсекаемый на оси ординат рис. 6 отрезок $Z_k H_k$, согласно выражению (2), определяет величину отношения $K_3 / \Delta \chi$ при данной температуре. Полученные таким образом значения $K_3 / \Delta \chi$ приведены на рис. 7 в зависимости от температуры.

При одинаковых относительных температурах ΔT значения $K_3/\Delta\chi$ для различных фракций ГКП близки по величине и возрастают при удалении от точки фазового перехода изотропный расплав—нематический жидкий кристалл. Изменение $K_3/\Delta\chi$ с температурой обусловлено тем, что константа упругости K_3 растет при понижении температуры значительно быстрее, чем диамагнитная анизотропия $\Delta\chi$. Характер зависимости $\Delta\chi$ от ΔT полностью соответствует кривой $\Delta\iota(\Delta T)$ (или кривой $S(\Delta T)$) на рис. 5, поскольку величина удельной диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$ является такой же однозначной функцией степени ориентационного порядка S (и соответственно температуры нематика ΔT), как и величина оптической анизотропии нематика [13]. Значения $\Delta\chi$ для исследованных нами жидкокристаллов можно оценить, используя выводы работы [14]. В ней показано, что мольные магнитные анизотропии $\Delta\chi_m$ нематиков пропорциональны числу бензольных колец в их молекулах. Величины $\Delta\chi$ для ГКП определены с использованием экспериментального значения $\Delta\chi_m$ для *n*-азоксианизола [14] с учетом того, что доля ароматических циклов в макромолекулах ГКП составляет ~40%, а плотность полимера $\rho \approx 1.3$ г/см³. Полученные таким образом значения удельной диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$ представлены на рис. 7 в зависимости от температуры ΔT . Они оказались близки по величине к определенным экспериментально значениям $\Delta\chi$ для полимеров с подобными по структуре мезогенными группами [15 - 19]. Следует отметить, что для высокомолекулярных нематиков, исследованных в работах [15 - 19], аналогичные расчеты приводят к значениям $\Delta\chi$, совпадающим с экспериментальными данными с точностью 15%.

Значения отношения $K_3/\Delta\chi$ и диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$ позволяют рассчитать величины констант упругости K_3 для исследованных высокомолекулярных жидкокристаллов. На рис. 8 представлены зависимости K_3 от относительной температуры ΔT . В пределах погрешности экспериментальные точки, соответствующие разным фракциям ГКП, группируются около одной кривой. Таким образом, как и для двойного лучепреломления $\Delta\iota$, в исследованном десятикратном интервале ММ для ГКП не обнаружено зависимости константы упругости продольного изгиба K_3 от ММ. Следует подчеркнуть, что исследованные нами фракции практически охватывают интервал от мономера до гауссовых цепей (при значении равновесной жесткости, полученным из данных гидродинамических исследований [12]). Отсутствие зависимости K_3 и $\Delta\iota$ от ММ ранее было экспериментально установлено для линейных высокомолекулярных нематиков АПЭ-С [2]. Значения K_3 , полученные нами для полимерного жидкого кристалла с "комбинированной" структурой, близки по величине как к значениям K_3 для исследованных ранее линейных АПЭ-ДЭГ [1] и

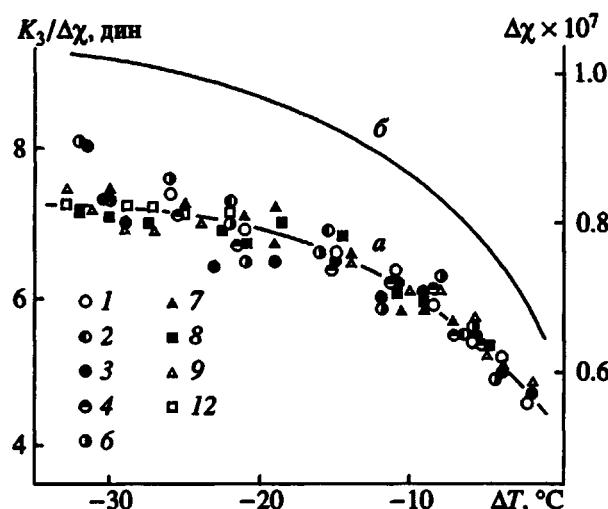


Рис. 7. Температурные зависимости величины $K_3/\Delta\chi$ (а) и диамагнитной анизотропии χ (б) для фракций ГКП. Номера точек соответствуют номерам фракций в таблице.

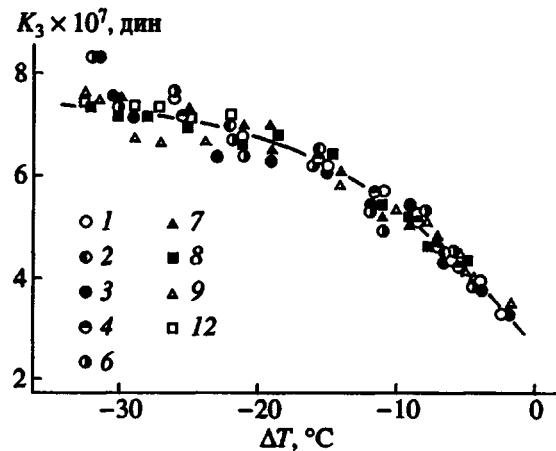


Рис. 8. Зависимость константы упругости K_3 от относительной температуры ΔT для фракций ГКП. Номера точек соответствуют номерам фракций в таблице.

АПЭ-С [2], так и к значениям K_3 , получаемым обычно для низкомолекулярных нематиков [7].

Эти результаты показывают, что силы ориентационного межмолекулярного взаимодействия в исследованном полимерном нематике, определяющие значения модулей упругости K_3 , в значительной степени связаны с размерами мезогенного ядра (или повторяющегося звена) молекул полимера и практически не зависят от длины молекулярной цепи. Это же, по-видимому, справедливо и для исследованных ранее линейных АПЭ [2].

Ориентация полимерного нематика в массе под действием магнитного поля происходит, вероятно, по сложному механизму вращения аниzo-

тропных мезогенных групп, которое коррелировано по цепи разделяющими эти группы гибкими фрагментами. Указанная корреляция проявляется в первую очередь в динамике процессов ориентации полимерных нематиков под действием магнитного поля, а именно, в зависимости скорости ориентации от ММ полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Степченков А.С., Алисов С.В., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 700.
2. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Смирнова Г.С., Скороходов С.С., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 104.
3. Цветков В.Н., Цветков Н.В., Андреева Л.Н., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 292.
4. Freederiks V.K., Zolina V.V. // Z. für Kristallogr. 1931. B. 79. № 1 - 4. S. 255.
5. Freederiks V.K., Tsvetkov V.N. // Phys. Z. Soviet. 1934. B. 6. № 5. S. 490.
6. Freederiks V.K., Tsvetkov V.N. // Acta phys.-chim. URSS. 1935. V. 3. № 6. S. 879, 895.
7. Tsvetkov V.N. // Acta phys.-chim. URSS. 1937. V. 6. № 6. P. 865.
8. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидкокристаллов. М.: Наука, 1978.
9. Де Же В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982.
10. Reck W., Ringsdorf H. // Makromol. Chem., Rapid. Commun. 1985. V. 6. № 4. P. 291.
11. Diele S., Naumann M., Kuschel F., Reck B., Ringsdorf H. // Liquid Cryst. 1990. V. 7. № 5. P. 721.
12. Цветков В.Н., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Цветков Н.В., Скороходов С.С., Зуев В.В., Центель Р., Поташ Х. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6.
13. Tsvetkov V.N. // Acta phys.-chim. URSS. 1942. V. 16. № 3. P. 132.
14. Цветков В.Н., Сосновский А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1943. Т. 19. № 9/10. С. 353.
15. Noel C., Monnerie L., Achard M.F., Hardouin F., Sigaud G., Gasparoux H. // Polymer. 1981. V. 22. № 5. P. 578.
16. Sigaud G., Yoon D.Y., Griffin A.C. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 6. P. 875.
17. Esnault P., Galland D., Volino F., Blumstein R.B. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 9. P. 3734.
18. Furuya H., Abe A., Fuhrmann K., Ballauff H., Fischer E.W. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2999.
19. Achard M.F., Sigaud G., Hardouin F., Weill C., Finkelmann H. // Molec. Cryst. Liquid Cryst., Lett. 1983. V. 92. № 4/5. P. 111.

Elastic Deformations in Magnetic Field of a Liquid-Crystalline Polymer Having Mesogen Groups in the Backbone and Grafted Chains

L. N. Andreeva*, A. P. Filippov*, V. N. Tsvetkov*, V. V. Zuev*,
S. S. Skorokhodov*, R. Zentel**, and H. Potsch**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Organisch-Chemischen Institut der Gutenberg Universität,
Mainz, D-6500 Germany

Abstract – The elastic orientational deformations in magnetic field and the temperatures of phase transitions were studied for a hybrid thermotropic liquid-crystalline aromatic polyester, having mesogen groups in both backbone and grafted chains in the range of molecular masses from 900 to 10200. It was found that in the studied range of molecular masses birefringence of totally oriented nematic and, hence, its orientational ordering are independent of molecular mass. On changing the relative temperature from -2 to -30°C, the order parameter of orientation increases from 0.35 to 0.55. The bend elastic constants are on the same order with those of previously investigated nematics (both high- and low-molecular-mass). No dependence of the constants upon molecular mass was found.