

УДК 541.64:539.2:532.72

## ДИНАМИКА ПЕРЕХОДА ФРЕДЕРИКСА В НЕМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ МЕЗОГЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1995 г. Е. Э. Пашковский\*, Т. Г. Литвина\*, В. Штилле\*\*, Г. Штробл\*\*

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

\*\*Физический факультет Фрайбургского университета  
Фрайбург, Германия-Гердер-Штрассе 3, D-79104, Германия

Поступила в редакцию 01.11.94 г.

Изучена динамика перехода Фредерикса для растворов полиметакрилата с боковыми мезогенными группами в низкомолекулярном нематическом жидкокристалле, пентилцианобифениле. Использовали два варианта геометрии перехода Фредерикса – продольный изгиб и кручение. Показано, что в обоих случаях полимерные цепи оказывают демпфирующее влияние на обратные потоки, возникающие при вращении директора в магнитном поле. Эффект гашения обратных потоков объясняется большим вкладом макромолекул в сдвиговую вязкость по сравнению с вкладом в коэффициент вращательной вязкости. Показано, что эффект гашения усиливается с ростом молекулярной массы полимера. Для геометрии кручения изучены периодические структуры, возникающие при переходе Фредерикса в больших полях. Показано, что экспериментальные зависимости длины волны таких структур от величины поля прекрасно описываются степенными зависимостями вида  $\lambda = \lambda_0(h - h_c)^{-\beta}$ , где  $h_c$  – пороговое поле, разделяющее однородный и периодический режимы перехода Фредерикса, а значение показателя степени  $\beta = 1/2$ . Присутствие полимерных цепей в растворе приводит к очень сильному росту величины  $h_c$ , т.е. макромолекулы стабилизируют однородный режим перехода Фредерикса. Предложена феноменологическая модель, объясняющая экспериментально наблюдаемые степенные зависимости  $\lambda$  от  $h$ , основанная на аналогии перехода от периодического к однородному режиму с равновесными фазовыми переходами второго рода.

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение разбавленных растворов – наиболее традиционная область полимерной науки, позволяющая оценить конформационные и гидродинамические свойства индивидуальных макромолекул. Относительно недавно возникло новое направление, связанное с изучением поведения макромолекул, растворенных в низкомолекулярных нематических жидкокристаллах (НЖК) [1 - 4]. Предполагалось, что в нематической среде гибкие макромолекулы (такие как ПС или полиоксиэтилен) будут проявлять необычные свойства из-за влияния ориентирующей нематической среды на конформации цепей. Например, Мартиноти показал [3] с помощью ультразвуковых измерений эффективных коэффициентов вязкости, что молекулы ПС, растворенные в НЖК, претерпевают конформационный переход клубок–анизотропный диск при увеличении параметра порядка НЖК.

Однако, из-за их плохой растворимости в НЖК, обычные полимеры в нематических растворителях можно изучать лишь при очень малых значениях молекулярной массы и концентраций. Растворимость резко повышается, если макромолекулы содержат мезогенные группы,

химически подобные молекулам НЖК. Нематические растворы гребнеобразных [5 - 8] и линейных [9 - 12] мезогенных полимеров могут быть получены в широкой области молекулярных масс и концентраций.

Влияние нематического окружения на размеры и форму макромолекул было подробно изучено теоретически [13 - 18]. В зависимости от выбора моделей (свободносочлененный или перистентный механизм гибкости макромолекул) возможны различные типы поведения: как слабое так и сильное влияние степени нематического упорядочения на анизотропию размеров цепей  $R_{\parallel}/R_{\perp}$ , где  $R_{\parallel}$  и  $R_{\perp}$  средние размеры цепей вдоль и перпендикулярно директору соответственно. Экспериментальное изучение вращательной вязкости<sup>1</sup> нематического раствора дает возможность оценить величину  $R_{\parallel}/R_{\perp}$  растворенных цепей. Вращательная вязкость связана с процессом поворота директора (например, под действием магнитного поля) без какого-либо гидродинамического перемещения молекул. Поэтому дополнительный вклад полимерных цепей во

<sup>1</sup> Первый экспериментальный метод определения вращательной вязкости во вращающемся магнитном поле был разработан В.Н. Цветковым [20, 21].

вращательную вязкость зависит от их анизотропии  $R_{\parallel}/R_{\perp}$ . Поведение цепей, наблюдаемое экспериментально, является промежуточным по отношению к крайним вариантам, предсказанным теоретически для свободносочлененных и персистентных цепей [19]. Для гребнеобразных полимеров, например, величина анизотропии размеров в нематической фазе составляла  $R_{\parallel}/R_{\perp} \approx 1.2 - 1.3$ , если гибкие развязки, соединяющие мезогенные группы с основной цепью, достаточно длинны, чтобы обеспечить слабое взаимодействие между конформацией цепи и нематическим окружением.

Несмотря на очевидную важность измерений вращательной вязкости нематических растворов, полученная информация оказывается неполной. Дело в том, что связь вращательной вязкости с микроскопическими параметрами цепей имеет довольно сложный характер. Вращательная подвижность цепей представляется как сумма двух движений: перпендикулярно и параллельно директору; это приводит к появлению анизотропии коэффициентов трения [4]. Таким образом, вращательная вязкость раствора зависит от двух коэффициентов трения и двух размеров цепей, что значительно затрудняет анализ экспериментальных данных, основанный только на измерении вращательной вязкости.

Тем не менее существуют такие экспериментальные ситуации, когда чистое вращение директора сопровождается гидродинамическими потоками. В этом случае имеется принципиальная возможность более детально изучить поведение растворенных в НЖК цепей. Рассмотрению подобных ситуаций при переходах Фредерикса (ПФ) в магнитном поле и посвящена настоящая статья. Напомним, что ПФ имеет место в тонких нематических слоях, где начальная ориентация директора  $n_0$  задается на границе нематик-стекло, а магнитное поле направлено перпендикулярно директору,  $B \perp n_0$ .

В ранних теоретических работах по динамике ПФ [22] предполагалось, что обратные потоки отсутствуют при кручении и играют преnебрежимо малую роль при поперечном изгибе, тогда как при продольном изгибе вращение директора сопровождается значительными потоками в направлении магнитного поля<sup>2</sup>. Так как гидродинамические потоки являются следствием поворота директора, они были названы обратными. Обратные потоки связаны с градиентами скорости и коэффициентами сдвиговой вязкости, которые для НЖК могут быть намного меньше, чем коэффициенты вращательной вязкости, поэтому эффективная вращательная вязкость, характери-

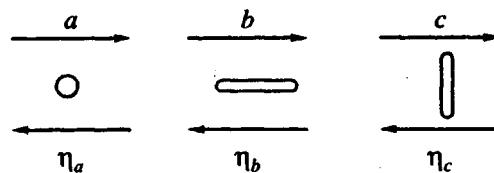


Рис. 1. Геометрия эксперимента Месовича по измерению коэффициентов сдвиговой вязкости нематиков. Пояснения в тексте.

зующая ПФ при продольном изгибе, оказывается меньше чистой вращательной вязкости (это явление называется снижением вязкости). Позже стало понятно, что обратные потоки играют очень важную роль также для геометрии кручения [23]. В этом случае образуются так называемые периодические структуры, характеризующиеся периодической модуляцией директора в плоскости нематического слоя. В зависимости от жесткости и анизотропии гидродинамических свойств макромолекулы, растворенные в НЖК, могут играть совершенно разную роль в динамике ПФ, препятствуя или усиливая обратные потоки. Таким образом, изучение динамики ПФ для различных геометрий с учетом обратных потоков приводит к более детальному пониманию поведения макромолекул в нематических растворах.

## ТЕОРИЯ

### Вклад макромолекул в коэффициенты вязкости нематического раствора

Течение нематических жидкких кристаллов представляет собой сложный процесс, характеризующийся взаимодействием между вращением директора и потоком, и в общем виде описывается тремя коэффициентами сдвиговой вязкости (коэффициенты Месовича)  $\eta_a$ ,  $\eta_b$ ,  $\eta_c$  и двумя коэффициентами вращательной вязкости  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ . Коэффициенты Месовича соответствуют сдвиговому течению нематика при фиксированной ориентации директора, скорости потока и градиента скорости потока (рис. 1) [24]. В случае *a* директор перпендикулярен скорости и градиенту, в случае *b* – параллелен скорости и перпендикулярен градиенту скорости, в случае *c* директор параллелен градиенту скорости и перпендикулярен скорости потока. Для НЖК коэффициенты вязкости находятся обычно в соотношении  $\gamma_1 \approx \eta_c > \eta_a > \eta_b$ .

Теория Брошар [4], основанная на гантельной модели полимерной цепи, дает связь между коэффициентами вязкости раствора и микроскопическими характеристиками растворенных цепей: двумя размерами  $R_{\parallel}$  и  $R_{\perp}$  (вдоль и перпендикулярно директору соответственно). Инкременты коэффициентов вязкости растворов, связанные с

<sup>2</sup> Существует три геометрии ПФ согласно трем основным типам деформации: I – поперечный изгиб, II – кручение и III – продольный изгиб.

присутствием растворенных полимерных цепей, даются следующими выражениями:

$$\delta\eta_a = C\lambda_1 R_\perp^2 \quad (1)$$

$$\delta\eta_b = \frac{CkT}{N} \tau_R \frac{R_\perp^2}{R_\parallel^2} \quad (2)$$

$$\delta\eta_c = \frac{CkT}{N} \tau_R \frac{R_\parallel^2}{R_\perp^2} \quad (3)$$

$$\delta\gamma_1 = \frac{CkT}{N} \tau_R \frac{(R_\perp^2 - R_\parallel^2)^2}{R_\perp^2 R_\parallel^2}, \quad (4)$$

где  $\tau_R$  – время вращательной релаксации цепи

$$\tau_R = \frac{1}{kT} \frac{\zeta_\parallel \zeta_\perp R_\parallel^2 R_\perp^2}{\zeta_\parallel R_\perp^2 + \zeta_\perp R_\parallel^2}, \quad (5)$$

$N$  – степень полимеризации,  $C$  – концентрация полимера,  $k$  – константа Больцмана. Уравнения (1) – (4) показывают, что полимерные молекулы могут существенно влиять на коэффициенты вязкости.

При наличии обратных потоков динамика ПФ определяется комбинацией коэффициентов вращательной и сдвиговой вязкости. Поэтому изучение динамики ПФ для полимерных растворов позволяет оценивать как вращательную вязкость, так и коэффициенты Месовича. Рассмотрим по отдельности динамику ПФ при продольном изгибе и кручении.

### Продольный изгиб

Теория динамики ПФ при продольном изгибе подробно изложена в работе [22]. Рассмотрим только основные результаты, используемые для экспериментального определения коэффициентов вязкости. Нематический жидккий кристалл имеет гомеотропную ориентацию, т.е. директор  $n_0$  перпендикулярен стеклам ячейки ( $B \perp n_0$ ). ПФ имеет место, если магнитный крутящий момент со стороны поля превосходит момент сил упругости со стороны ячейки. Из условия баланса упругих и магнитных сил определяется величина порогового поля Фредерика

$$B_F = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_3 \mu_0}{\chi_a}}, \quad (6)$$

где  $K_3$  – константа упругости при продольном изгибе,  $\chi_a$  – величина диамагнитной анизотропии нематика,  $d$  – толщина слоя,  $\mu_0$  – проницаемость вакуума. При рассмотрении динамики ПФ помимо упругих и магнитных сил добавляются вязкие силы, которые могут сложным образом зависеть от конфигурации нематического директора. Если ось  $z$  направлена вдоль  $n_0$ , а магнитное поле вдоль оси  $x$ , баланс упругих, магнитных и вязких момен-

тов сил (правая часть уравнения), действующих на директор, запишется в виде

$$K_3 \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{1}{2} \sin 2\alpha \chi_a \mu_0^{-1} B^2 = \gamma_1 \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2} \frac{\partial v_x}{\partial z}, \quad (7)$$

где  $\theta$  – угол между директором и осью  $z$ ,  $v_x$  – скорость обратного потока.

Уравнение Лесли, описывающее движение нематической жидкости для данной геометрии в пренебрежении инерциальными эффектами, запишется в виде

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \eta_c \frac{\partial v_x}{\partial z} + \alpha_2 \frac{\partial \theta}{\partial t} \right) = 0 \quad (8)$$

Здесь  $\alpha_2$  – коэффициент вращательной вязкости Лесли, близкий по абсолютной величине к  $\gamma_1$ .

Уравнение (8) показывает, что существует связь между скоростью вращения директора и градиентом скорости обратного потока. В терминах динамики ПФ это означает, что чем быстрее происходит переориентация директора в магнитном поле, тем выше значение градиента скорости.

При высоких значениях приведенного магнитного поля  $h = B/B_F$  градиент скорости повышается не только за счет увеличения  $v_x$ , но также за счет периодической модуляции директора и скорости обратного потока вдоль оси  $z$ . Поэтому решения, удовлетворяющие уравнению (8), учитывают такую модуляцию:

$$\theta(z, t) = \theta_0 (\cos kz - \cos \frac{kd}{2}) \exp(t/\tau) \quad (9a)$$

$$v_x(z, t) = v_0 (\sin kz - \frac{2z}{d} \sin \frac{kd}{2}) \exp(t/\tau) \quad (9b)$$

Выражения (7) – (9) приводят к следующим уравнениям, которые описывают связь волнового вектора  $k$  с постоянной времени  $\tau$ , характеризующей скорость переориентации директора в магнитном поле  $h$

$$(1 - \alpha) \frac{\tau_0}{\tau} \left( 1 - \frac{1}{h^2} \right) = 1 - \frac{4X^2}{\pi^2 h^2} \quad (10)$$

$$h^2 = \frac{4X^2}{\pi^2} \frac{\operatorname{tg} X - X/\alpha}{\operatorname{tg} X - X}, \quad (11)$$

где  $\alpha = \alpha_2^2/(\eta_c \gamma_1)$  и  $X = kd/2$ .

Отношение  $\tau_0/\tau = \gamma_1/\gamma_1^*$  характеризует степень снижения эффективной вращательной вязкости  $\gamma_1^*$  по сравнению с чистой вращательной вязкостью  $\gamma_1$ , благодаря обратным потокам. Это отношение может быть измерено экспериментально в зависимости от величины поля  $h$ . Степень снижения вязкости определяется параметром  $\alpha$ ,

который приближенно (в предположении  $|\alpha_2| \approx \gamma_1$ ) может быть представлен отношением  $\alpha = \gamma_1/\eta_c$ . Подгонка экспериментальных зависимостей к уравнениям (10) и (11) по единственному параметру  $\alpha$  позволяет определить его с высокой точностью.

### Кручение

В ранних работах [22] рассмотрение динамики ПФ при кручении проводилось без учета обратных потоков. В этом случае директор вращается под действием магнитного поля при наличии гомогенной ориентации в плоскости  $xy$ . Однако, если магнитное поле достаточно велико, т.е. превышает некоторое пороговое значение  $B_c$  ( $B > B_c > B_F$ ), возникает периодическая ориентация директора в плоскости  $xy$ . Возникновение периодических структур приводит к повышению упругого вклада в свободную энергию нематика, так как наряду с кручением периодическая модуляция включает продольный изгиб, а константа упругости при продольном изгибе  $K_3$  примерно вдвое больше, чем коэффициент упругости при кручении  $K_2$  для большинства жидких кристаллов. Однако при этом имеет место снижение магнитного вклада в свободную энергию, т.е. возникновение периодических структур на ранних этапах ПФ минимизирует общую свободную энергию нематика, так как повышается доля объема образца, ориентированного вдоль магнитного поля. В результате возникает структура, характеризующаяся антипараллельной ориентацией директора в соседних зонах; вся упругая энергия запасена внутри границ между соседними зонами. Эти границы (получившие название  $\pi$ -стенок, из-за того, что внутри стенок угол между директором и полем меняется от 0 до  $\pi$ ) при достаточно больших значениях поля имеют малую толщину (толщина  $\pi$ -стенок пропорциональна  $K_3\mu_0/\chi_a B^2$ ). Однако  $\pi$ -стенки нестабильны по отношению к конечно-му однородному состоянию директора: возникнув на начальном этапе ПФ, они постепенно исчезают, т.е. периодические структуры являются нестационарными; стенки возникают как следствие обратных потоков, разбивающих образец на противоположно вращающиеся зоны, что обеспечивает снижение эффективной враща-тельной вязкости и быстрейший отклик системы на повышение магнитного поля.

Простейшая аналитическая теория, описывающая образование периодических структур при кручении [23], основана на приближении, что силы, действующие на нематический жидкий кристалл, являются линейными функциями угла  $\theta$ , характеризующего распределение директора в слое. Очевидно, что такое приближение годится только в том случае, когда угол  $\theta$  мал, так как вращающий момент, действующий на директор со

стороны магнитного поля, есть  $(1/2)\chi_a\mu_0^{-1}B^2\sin 2\theta$ . На ранних стадиях роста условие малости угла, по-видимому, выполняется, и в плоскости слоя возникает гармоническая модуляция директора

$$\theta = \theta_0(t) \cos(k_z z) \cos(k_x x),$$

где  $k_x = 2\pi/\lambda$  и  $k_z = \pi/d$  – волновые числа, характеризующие модуляцию директора вдоль осей  $x(x \parallel n_0)$  и  $z(z \perp n_0 \text{ и } z \perp B)$  соответственно.

Предполагается, что амплитуда периодической модуляции растет во времени по экспоненциальному закону:  $\theta_0(t) = \theta_{00}\exp(st)$ , где  $s$  есть величина, обратная характеристическому времени переориентации  $\tau = s^{-1}$ .

Связь длины волны периодических структур с величиной приложенного поля и материальными константами жидкого кристалла дается уравнением для скорости роста  $s(k_x)$  периодических структур [23]

$$s(k_x) = \frac{\chi_a B^2 / \mu_0 - K_2 k_z^2 - K_3 k_x^2}{\gamma_1 - \alpha_2^2 / [\eta_c + \eta_a (k_z/k_x)^2]} \quad (12)$$

Разделив уравнение (12) на скорость релаксации искажения директора в нулевом поле  $s_0 = \tau_0^{-1} = \chi_a B_F^2 / \gamma_1$ , получим

$$\frac{s(X)}{s_0} = \frac{h^2 - 1 - \kappa X}{1 - \alpha / [1 + \eta X^{-1}]},$$

где

$$X = (k_x/k_z)^2, \quad \kappa = K_3/K_2, \\ \eta = \eta_a/\eta_c, \quad \alpha = \alpha_2^2 / (\eta_c \gamma_1)$$

Линейная теория базируется на предположении, что все моды флюктуаций директора в нематической фазе независимы. После того как включается магнитное поле, доминирует только та мода, которая обеспечивает максимальную скорость роста периодических картин.

Поэтому, выбранное значение  $k_x$  может быть получено из условия максимума скорости роста  $s$

$$\frac{\partial s(X)}{\partial X} = 0, \quad (13)$$

что дает следующее выражение:

$$h^2 = \left( \frac{1-\alpha}{\eta\alpha} \kappa \right) X^2 + \left( \frac{2\kappa}{\alpha} \right) X + \left( 1 + \frac{\kappa\eta}{\alpha} \right) \quad (14)$$

Значение критического поля  $h_c^2$  дается условием  $k_x \rightarrow 0$

$$h_c^2 - 1 = \frac{\kappa\eta}{\alpha}, \quad (15)$$

т.е. критическое поле есть функция материальных параметров жидкого кристалла. Приведенный

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## Геометрия продольного изгиба

Значения эффективной вращательной вязкости и констант упругости при продольном изгибе определяли с помощью коноскопического метода регистрации деформации нематического слоя [22]. Образец помещали между скрещенными поляроидами (плоскость поляризации составляет угол  $45^\circ$  по отношению к магнитному полю) так, что оптическая ось совпадает с начальной ориентацией директора (рис. 2). В фокальной плоскости объектива наблюдается коноскопическая картина, которая перемещается при деформации директора под действием магнитного поля. Движение картины может быть зафиксировано с помощью фотоумножителя или фотодиода. Число полос  $N$ , прошедших мимо фотоумножителя, пропорционально квадрату угла  $\theta_m$  в центре нематического слоя

$$N = \frac{d}{2\lambda} \theta_m^2 (n_e - n_0), \quad (16)$$

где  $n_0$  и  $n_e$  – обычный и необыкновенный показатели преломления нематика,  $\lambda$  – длина волны прошедшего света и  $d$  – толщина ячейки. Так как число полос при включении поля меняется во времени так же, как угол  $\theta_m^2$ , имеем

$$N(t) \propto \theta_m^2(t) = \text{const} \exp(t/\tau) \quad (17)$$

Таким образом, запись числа полос как функции времени позволяет определять характеристическое время деформации или релаксации директора. В последнем случае  $N(t)$  спадает по закону  $N(t) \propto \exp(-t/\tau(0))$ .

Пороговое поле Фредерикса определяется как поле, при котором характеристическое время расходится по закону  $\tau \propto (B^2 - B_F^2)$ . Поэтому мы использовали зависимость  $\tau$  от  $B^2$  для определения порогового поля.

Значения констант упругости при продольном изгибе и коэффициента вращательной вязкости были определены с помощью соотношений

$$K_3 = \chi_a \mu_0^{-1} \frac{B_F^2 d^2}{\pi^2} \quad (18)$$

$$\gamma^*(0) = 2 \chi_a \mu_0^{-1} B_F^2 \tau_0 \quad (19)$$

Нами были использованы значения диамагнитной анизотропии  $\chi_a$ , полученные для пентилцианобифенила (5CB) в работе [25].

## Кручение

В экспериментах по кручению использовали планарные ячейки толщиной  $d \approx 100$  мкм (рис. 3). Два медных электрода  $35 \times 5 \times 0.1$  мм использовали одновременно как прокладки между стеклами, задающие толщину ячейки, что позволяло проводить

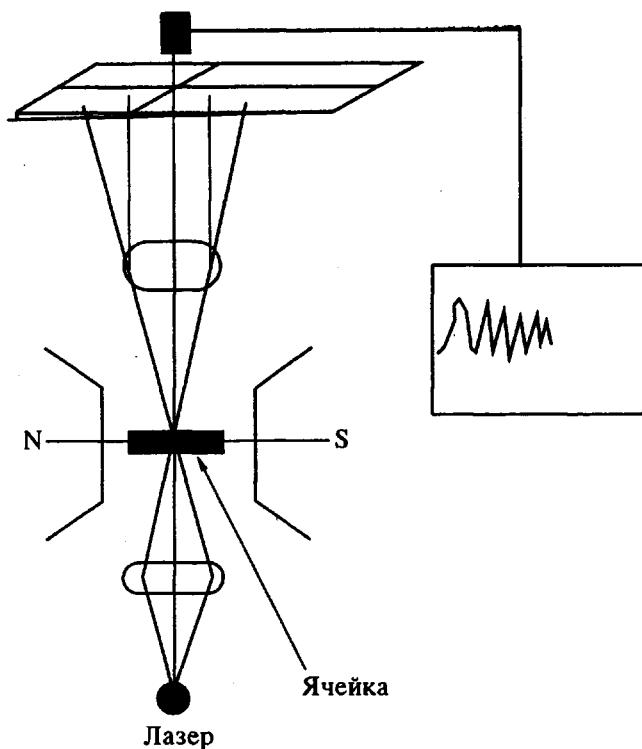


Рис. 2. Оптическая схема регистрации искажения директора в коноскопическом свете.

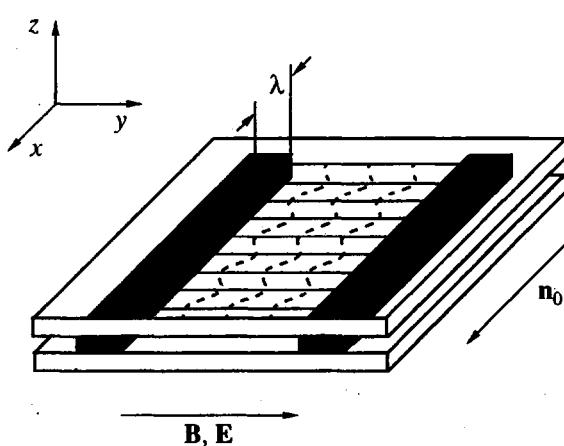


Рис. 3. Сандвичевая ячейка с указанием ориентации магнитного  $B$  и электрического полей  $E$  и начальной ориентации директора  $n_0$ . Штриховая линия показывает периодическое искажение директора с периодом  $\lambda$ .

анализ показывает, что возможно определение материальных параметров, если определено критическое поле  $B_c^2$ . Действительно, если известно отношение упругих констант  $\kappa = K_3/K_2$  и параметр  $\alpha$  был определен из эксперимента по ПФ при продольном изгибе, можно определить отношение коэффициентов Месовича  $\eta = \eta_a/\eta_c$ .

измерения емкости ячейки как функции времени и величины магнитного поля. Периодические картины наблюдали прямо между этими двумя электродами. Расстояние между электродами составляло  $l = 2$  мм. Нами был разработан метод определения коэффициентов вращательной вязкости и констант упругости для любой произвольной деформации нематического директора. Процедуры расчетов описаны более подробно в работе [26]. Здесь мы приведем только типичные экспериментальные зависимости эффективного диэлектрического сигнала  $\Delta\epsilon_{eff}$  от магнитного поля (рис. 4) и времени при релаксации в нулевом поле (рис. 5). В первом случае можно определить пороговое поле, во втором – время релаксации в нулевом поле. Значения  $K_2$  и  $\gamma_1$  рассчитываются из соотношений, аналогичных уравнениям (18), (19).

Для наблюдения и записи периодических картин использовали оптическую схему, включающую длиннофокусный объектив, поляризатор, ориентированный вдоль  $n_0$ , CCD (charge-coupled device) – видеокамеру, соединенную с видеомагнитофоном и персональным компьютером.

Пример периодической картины приведен на рис. 6. Длину волны  $\lambda$  определяли путем подсчета полос, приходящихся на измеренное расстояние на экране. Измерения проводили на нескольких участках экрана и затем усредняли. Точность этой процедуры довольно хороша для низких значений  $\lambda$ , примерно 6 - 7%, однако для больших  $\lambda$ , особенно вблизи перехода от периодического к непериодическому режиму переориентации, точность составляет ~25%, так как в различных частях картины плотность полос разная.

Важным моментом данного эксперимента является необходимость строго перпендикулярной начальной ориентации директора  $n_0$  по отношению к магнитному полю. Длина волны  $\lambda$  сильно меняется в зависимости от угла между  $n_0$  и  $B$ . Значение  $\lambda$  при данном значении поля минимально, когда  $n_0 \perp B$ ;  $\lambda$  резко увеличивается, если между начальной ориентацией директора и полем имеется небольшой угол  $\theta_0$  (т.е. когда угол между  $n_0$  и  $B$  равен  $\pi/2 \pm \theta_0$ ). На рис. 7 представлена такая зависимость для НЖК пентилцианобифенила при значении магнитного поля  $B = 0.35$  Тл.

### Образцы

В настоящей работе использованы образцы гребнеобразных полимеров с мезогенными группами поли[4-[4-(4-метоксифенилазо)-фенокси]бутил]метакрилаты

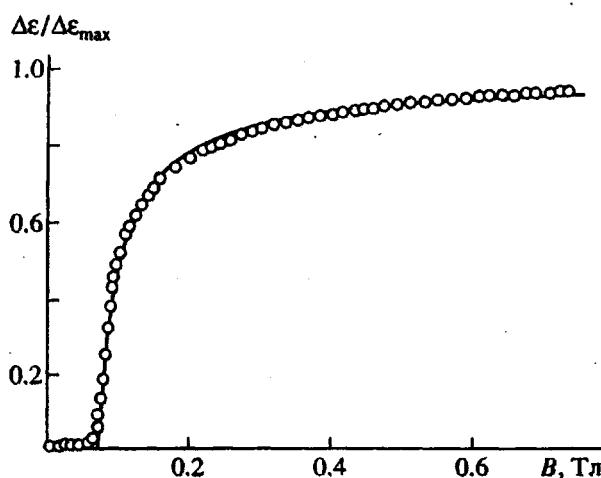
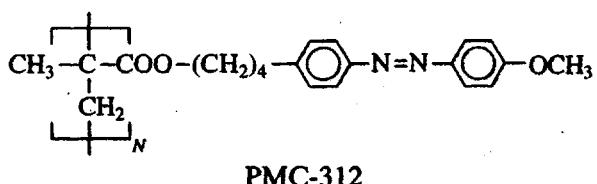


Рис. 4. Зависимость диэлектрического сигнала от магнитного поля для 5CB.

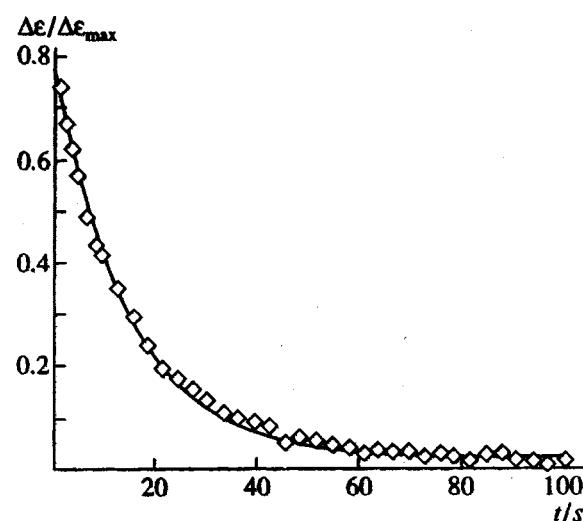


Рис. 5. Временная зависимость диэлектрического сигнала в нулевом поле (5CB + 0.83% PMC-312), полученная при начальном значении поля  $B = 0.35$  Тл.

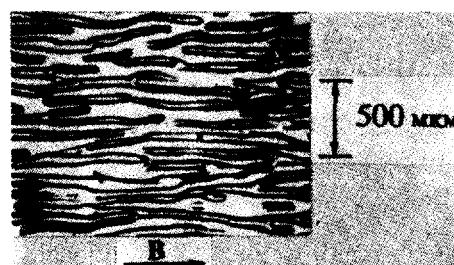


Рис. 6. Периодическая картина, полученная для 5CB при  $B = 0.7$  Тл в ячейке толщиной  $d = 100$  мкм.

Синтез полимеров различной степени полимеризации в интервале  $34 \leq N \leq 312$  описан в работе [27]. Значения молекулярной массы полидисперсности и температуры переходов приведены в табл. 1.

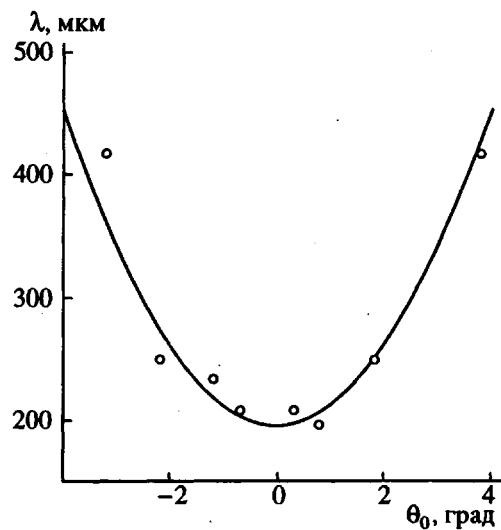


Рис. 7. Зависимость длины волны периодической картины от угла  $\theta_0$  для 5СВ при  $B = 0.35$  Тл.

Полимеры были растворены в НЖК, пентилцианобифениле ("Merck",  $T_{N_I} = 35.5^\circ\text{C}$ ) в течение 30 мин при  $T = 120^\circ\text{C}$ . Гомогенность полученных нематических растворов проверяли с помощью коноскопических наблюдений в поляризационном микроскопе. Температуры просветления нематических растворов определяли с помощью снабженного нагревательным столиком поляризационного микроскопа "Boetius". При переходе из нематической в изотропную фазу для растворов наблюдается двухфазная область. Поэтому мы измеряли так называемые температуры псевдопереноса  $T_M(p)$ , расположенные между верхней и нижней границами двухфазной области. Определение величины  $T_M(p)$  подробно описано в работе [9].

Область массовых концентраций была до 3.33% в экспериментах по продольному изгибу и до 1.21% в экспериментах по кручению.

### ДИНАМИКА ПФ ПРИ ПРОДОЛЬНОМ ИЗГИБЕ

Как отмечалось выше, полимерные молекулы могут влиять на динамику ПФ благодаря влия-

Таблица 1. Молекулярная масса, полидисперсность, степень полимеризации и температуры переходов образцов

$\bar{N}_n$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Температуры переходов*
33.8	11.9	1.18	G 84 N 127 I
88.0	31.0	1.09	G 83 N 136 I
312.5	110	1.12	G 86 N 144 I

\* G, N, I – обозначают стеклообразное, нематическое и изотропное состояния соответственно.

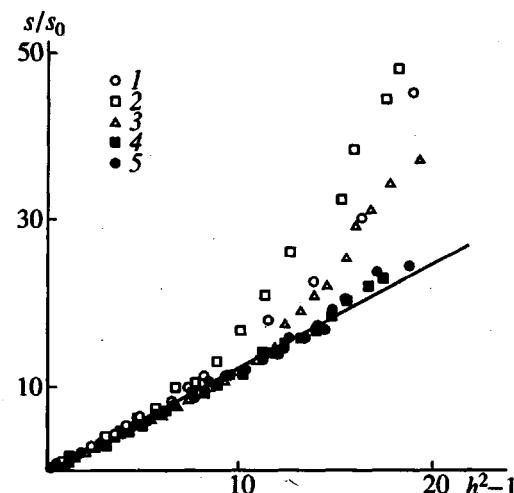


Рис. 8. Зависимость отношения  $s/s_0$  от  $h^2 - 1$  для 5СВ (1) и растворов PMC-34 (2), PMC-88 (3), PMC-312,  $w = 1.75\%$  (4) и PMC-312,  $w = 3.33\%$  (5) в 5СВ.

нию полимера на коэффициенты вязкости нематического раствора. При наличии обратных потоков характеристическое время отклика жидкого кристалла на внезапное повышение магнитного поля

$$\tau(h) = s(h)^{-1} = \frac{\gamma_1^*}{\chi_a \mu_0^{-1} B_F^2} (h^2 - 1), \quad (20)$$

тогда как время релаксации в нулевом поле

$$\tau_0 = s_0^{-1} = \gamma_1 / \chi_a \mu_0^{-1} B_F^2.$$

Снижение вязкости из-за обратных потоков выражается через отношение  $s(h)/s_0 = (\gamma_1/\gamma_1^*)(h^2 - 1)$ , которое может быть получено из эксперимента. На рис. 8 представлены зависимости  $s(h)/s_0$  от  $(h^2 - 1)$  для чистого 5СВ и растворов PMC-N. При отсутствии обратных потоков эта зависимость должна быть линейной, как это наблюдается для относительно малых значений  $h$ . По мере увеличения поля роль обратных потоков растет, поэтому имеет место отклонение от линейности. Существует некоторое критическое поле  $h_c$ , соответствующее отклонению от прямой линии  $h^2 - 1$ . На рис. 8 представлен ряд зависимостей, из которых следует, что значение  $h_c^2$  регулярно увеличивается с ростом степени полимеризации  $N$  растворенных полимеров. Экспериментальные зависимости подгоняли к уравнениям (10) и (11) по единственному параметру  $\alpha$ . Эти уравнения предсказывают плавный переход между двумя режимами снижения вязкости: быстрым и медленным. Поэтому значение  $h_c$  может быть определено как магнитное поле, соответствующее максимальной

кривизне зависимости  $f_\gamma = \gamma_1 / \gamma_1^*(h)$  от  $h^2$ . Мы рассчитали зависимости третьей производной  $f_\gamma$  от  $h^2$  для различных значений параметра  $\alpha$ , так как  $f_\gamma'''(h) = 0$  при  $h = h_c$ .

Вычисленные и экспериментальные значения  $h_c^2$  приведены в табл. 2 вместе с экспериментальными значениями параметра  $\alpha$ . Согласие вычисленных значений  $h_c^2$  с экспериментальными довольно хорошее, особенно для  $\alpha \geq 0.7$ . Различие наблюдается для  $\alpha = 0.56$ , что, возможно, связано с трудностью экспериментального определения величины  $h_c^2$  для растворов PMC-312 из-за очень маленького отклонения зависимостей  $\tau_0/\tau$  от прямой линии  $h^2 - 1$ .

Таким образом, добавление полимерных молекул к НЖК меняет параметр  $\alpha$ . Это дает возможность получить экспериментальную зависимость  $h_c^2$  от  $1/\alpha$ . На рис. 9 показана такая зависимость, которая очень хорошо описывается прямой с наклоном 11.285, что несколько выше, чем значение наклона 7.155, предсказанное теорией [22].

Согласно нашим экспериментальным данным, значение  $\alpha$  уменьшается с ростом  $N$

$$\alpha = 1.93\alpha_0 N^{-0.162 \pm 0.01}, \quad (21)$$

где  $\alpha_0$  соответствует чистому растворителю. Для критического поля  $h_c^2$  мы имеем

$$h_c^2 \propto \frac{N^{0.162}}{\alpha_0}$$

Как отмечалось выше, параметр  $\alpha$  может быть представлен как отношение коэффициентов вращательной и сдвиговой вязкости, так как  $\alpha_2 \approx \gamma_1$ :

$$\alpha \approx \frac{\gamma_1}{\eta_c} = \frac{\gamma_1^0 + \delta\gamma_1}{\eta_c^0 + \delta\eta_c} = \alpha_0 \left( \frac{1 + \delta\gamma_1/\gamma_1^0}{1 + \delta\eta_c/\eta_c^0} \right), \quad (22)$$

где индексы "0" относятся к коэффициентам вязкости чистого растворителя, а значения инкрементов вращательной и сдвиговой вязкости даются выражениями (3) и (4) (см. выше).

Сравнение выражений (21) и (22) дает

$$\left( \frac{1 + \delta\gamma_1/\gamma_1^0}{1 + \delta\eta_c/\eta_c^0} \right) = 1.93 N^{-0.162}$$

Этот результат показывает, что инкремент сдвиговой вязкости  $\delta\eta_c/\eta_c^0$  увеличивается с ростом  $N$  быстрее, чем  $\delta\gamma_1/\gamma_1^0$ . Этот факт может быть проанализирован следующим образом. Вклад макромолекул во вращательную вязкость

Таблица 2. Значения критического поля  $h_c^2$  и параметра  $\alpha$  для 5CB и полимерных растворов

Образец	$h_c^2$	$\alpha$
5CB	11 (10.6)	$0.74 \pm 0.06$
PMC-34	10 (10.0)	$0.80 \pm 0.03$
PMC-88	12 (11.3)	$0.70 \pm 0.04$
PMC-312 (1.75 мас. %)	16 (13.8)	$0.56 \pm 0.06$
PMC-312 (3.33 мас. %)	16 (13.8)	$0.56 \pm 0.02$

Примечание. Вычисленные значения  $h_c^2$  даны в скобках.

$\delta\gamma_1$  пропорционален  $(R_{||}^2 - R_{\perp}^2)^2$  (уравнение (4)). Поэтому для небольших значений анизотропии цепочки вклад полимерных молекул во вращательную вязкость может быть гораздо меньше, чем в сдвиговую ( $\delta\eta_c \propto R_{||}^2/R_{\perp}^2$ ). Отсюда следует, что полимерные цепи, растворенные в нематической жидкости, могут существенно изменить комбинацию материальных параметров, влияющих на обратный поток и снижение вязкости. Подобное наблюдение было сделано в работах [6, 11, 12], однако в работе [5] мы не обнаружили какого-либо влияния макромолекул поликарилатов с цианбифенильными мезогенными группами ( $N = 25 - 130$ ) на отношение вращательной вязкости к сдвиговой. Вероятно, гашение обратных потоков не является универсальным эффектом, а зависит от химической природы растворенного полимера и нематического растворителя.

Сильный эффект наблюдается только для достаточно высоких значений степени полимеризации. В следующем разделе мы использовали самый

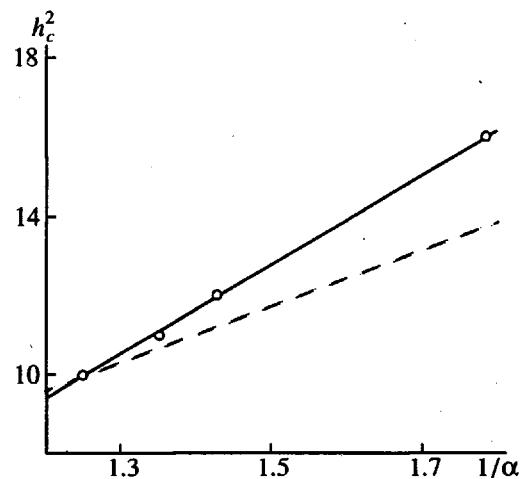


Рис. 9. Зависимость критического поля  $h_c^2$  от  $1/\alpha$ . Штриховая линия соответствует вычислениям по уравнениям (10) и (11).

**Таблица 3.** Значения порогового поля, упругих констант при кручении, коэффициентов вращательной вязкости и отношения упругих постоянных  $K_3/K_2^*$  для 5CB и растворов PMC-312 в 5CB

Образец	$B_F$ , Тл	$K_2 \times 10^{12}$ , Н	$\gamma_1$ , Па с	$K_3/K_2$
5CB	0.06595	4.75	0.092	1.66
5CB + 0.37% PMC-312	0.05352	4.22	0.113	1.88
5CB + 0.83% PMC-312	0.05852	4.05	0.140	1.95
5CB + 1.01% PMC-312	0.05080	3.61	0.176	2.20
5CB + 1.21% PMC-312	0.04959	3.26	0.213	2.43

\* Все измерения сделаны при  $T = 23^\circ\text{C}$ .

высокомолекулярный образец полимера (PMC-312), чтобы получить максимальный эффект.

## ДИНАМИКА ПФ ПРИ КРУЧЕНИИ

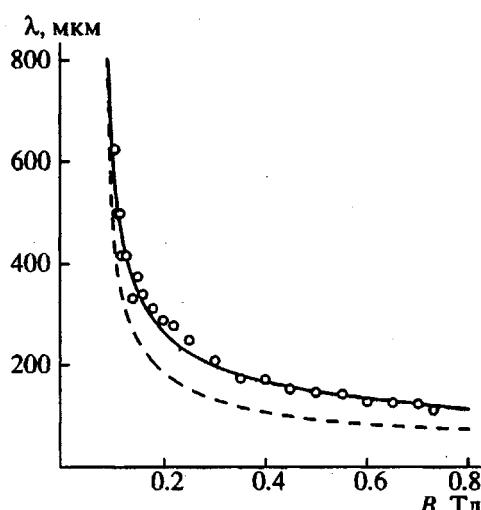
Значения упругих постоянных и коэффициентов вращательной вязкости для чистого 5CB и нематических растворов PMC-312 приведены в табл. 3. Все измерения сделаны при  $T = 23^\circ\text{C}$ . Константа упругости  $K_2$  несколько снижается с ростом концентрации полимера. Для растворов PMC-312 в 5CB было показано [28], что константа упругости при продольном изгибе практически не зависит от концентрации полимера. Поэтому отношение  $K_3/K_2$  также увеличивается с концентрацией полимера. Почти линейный рост коэффициента вращательной вязкости растворов  $\gamma_1$  при повышении концентрации свидетельствует о

том, что мы работаем в режиме разбавленных растворов.

Все параметры, приведенные в табл. 3, влияют на величину критического поля, соответствующего переходу от периодического к непериодическому типу ПФ (уравнение (15)). На рис. 10 приведена зависимость длины волны периодических структур  $\lambda$  от величины магнитного поля  $B$  для чистого нематического растворителя. Чтобы убедиться, что уравнение (15) может быть использовано для определения материальных параметров, мы сравнили теоретическую зависимость  $\lambda$  от  $B$ , рассчитанную с помощью выражения (14) с использованием измеренных независимо материальных параметров для 5CB  $\alpha = 0.74$ ,  $\eta = 0.29$ ,  $k = 1.56$ ,  $B_F = 0.06595$  Тл и  $d = 100$  мкм. За исключением параметра  $\eta$ , взятого из работы [29], все параметры были измерены для одного и того же образца 5CB.

Из рис. 10 видно, что длина волны  $\lambda$  расходится вблизи критического поля  $B_c$ . В этой области значений  $B$  экспериментальные данные находятся в очень хорошем согласии с линейной теорией [23] (теоретическая кривая показана штриховой линией). Однако в области больших полей наблюдается расхождение, связанное с тем, что линейная теория основана на приближении малых амплитуд деформаций. Более поздняя теория, учитывающая нелинейный характер сил, действующих на нематический слой [30], более реалистично описывает процесс роста периодических картин, хотя и не дает аналитического выражения для длины волны. На начальных стадиях происходит выбор короткой длины волны, обеспечивающей максимальную скорость роста. Однако на поздних стадиях роста картин более длинноволновые структуры оказываются стабильнее, чем коротковолновые, благодаря меньшему вкладу упругих сил, которые не могут быть учтены должным образом линейной теорией (см. выше). Для значений поля  $B$  немного выше критического значения  $B_c$ , линейная теория должна давать количественное согласие с экспериментальными данными.

Мы обнаружили, что наилучшей подгонкой функцией (сплошная линия на рис. 10) для



**Рис. 10.** Сравнение экспериментальной зависимости  $\lambda$  от величины поля для 5CB с зависимостью, рассчитанной с учетом линейной теории (штриховая линия) для следующих значений независимо определенных параметров:  $k = 1.56$ ,  $\alpha = 0.74$  и  $\eta = 0.29$ . Сплошная линия:  $\lambda = 343 \text{ мкм} \cdot (h - 1.228)^{0.47}$  соответствует зависимости, полученной путем подгонки экспериментальных данных.

зависимости  $\lambda$  от величины поля является степенной закон

$$\lambda = \lambda_0 (h - h_c)^{-\beta}, \quad (23)$$

где  $\lambda_0 = 343 \pm 20$  мкм,  $B_c = 0.081 \pm 0.008$  Тл и  $\beta = 0.47 \pm 0.04$ .

Как будет показано ниже, этот скейлинговый закон с показателем  $\beta \approx 1/2$  сохраняется также для полимерных растворов. Такое поведение нематических полимерных растворов дает основание для поиска аналогий между образованием картин и другими нестационарными периодическими структурами, скажем, со спинодальным распадом в бинарных системах [31], для которых длина волны, характеризующая модуляцию концентрации компонентов в системе, меняется как  $(T_c - T)^{-1/2}$ . Такой скейлинговый закон также позволяет провести аналогию между ростом картин и равновесными фазовыми переходами второго рода.

Проблема пригодности линейной теории для описания зависимости длины волны от величины магнитного поля обсуждалась также в работе [32]. В частности, подгонка экспериментальных данных к уравнению (14) приводит к разумным значениям материальных параметров  $\alpha$  и  $\eta$ , хотя данная процедура чувствительна только к вариациям  $\alpha$ , тогда как значение  $\eta$  слабо влияет на подгонку данных.

Таким образом, линейная теория может быть использована для оценки материальных параметров нематических растворов, так как вблизи критического поля она работает достаточно хорошо. Например, экспериментальные и вычисленные значения  $B_c$  находятся в хорошем согласии:  $B_c^{calc} = 0.0837$  и  $B_c^{exp} = 0.081 \pm 0.008$  Тл для 5CB. Однако, так как приведенное критическое поле  $h_c^2$  является комбинацией материальных параметров (см. уравнение (15)), некоторые из них должны быть получены предварительно из независимых экспериментов (например,  $\gamma_1, K_3/K_2$ ).

Перейдем теперь к влиянию полимерных молекул на образование периодических структур. На рис. 11 приведены зависимости  $\lambda$  от  $B$  для растворов PMC-312 различных концентраций. Эти зависимости характеризуются одинаковыми (в пределах погрешности) значениями показателя  $\beta$ . Значения критического поля  $B_c$  оказались очень чувствительны к присутствию полимерных цепей. Значения  $B_c$  и  $\beta$  для чистого растворителя и нематических растворов собраны в табл. 4. Из последнего столбца видно, что величина  $h_c^2$  очень сильно растет, что свидетельствует о заметном влиянии полимера на коэффициенты вязкости растворов. Используя данные материальных параметров растворов из табл. 3 и учитывая уравне-

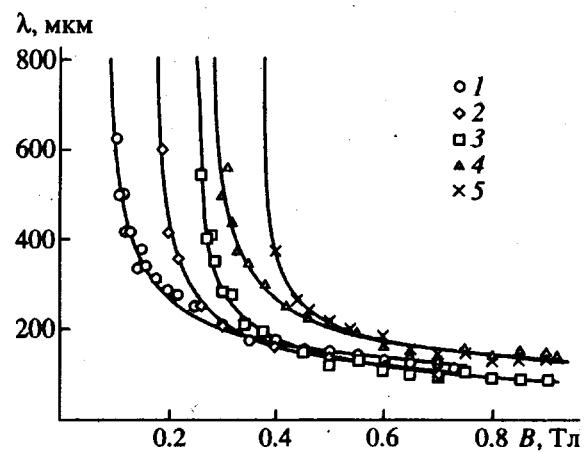


Рис. 11. Зависимость  $\lambda$  от величины поля для чистого 5CB, и растворов PMC-312 в 5CB различной массовой концентрации:  $c = 0$  (1), 0.37 (2), 0.83 (3), 1.04 (4) и 1.21% (5).

ние (15) для  $h_c^2$ , получим концентрационную зависимость отношения коэффициентов вязкости  $\eta_a \gamma_1 / \alpha_2^2$  (см. рис. 12). В предположении, что  $|\alpha_2| \approx \gamma_1$ , имеем  $\eta_a \gamma_1 / \alpha_2^2 \approx \eta_a / \gamma_1$ .

Это отношение контролирует стабильность однородного (непериодического) режима ПФ и связано со скоростью обратного потока. Для обычных НЖК оно обычно мало ( $\eta_a / \gamma_1 = 0.35$  для 5CB при 23°C), тогда как для полимерных нематических растворов следует ожидать, что указанное отношение будет большим благодаря значительному вкладу макромолекул в сдвиговую вязкость  $\eta_a$ . Так как концентрационная зависимость коэффициента вращательной вязкости нам известна (табл. 3), мы можем получить аналогичную зависимость для  $\eta_a$ .

На рис. 13 показаны концентрационные зависимости обоих коэффициентов  $\eta_a$  и  $\gamma_1$ .

Очевидно, что поведение вращательной и сдвиговой вязкости нематических растворов при увеличении концентрации полимера сильно отличаются. Будучи меньше единицы для чистого

Таблица 4. Значения критического поля  $B_c$  и показателя степени  $\beta$  для 5CB и растворов PMC-312 в 5CB

Образец	$B_c$ , Тл	$\beta$	$h_c^2$
5CB	$0.081 \pm 0.008$	$0.474 \pm 0.040$	1.51
5CB + 0.37% PMC-312	$0.170 \pm 0.005$	$0.512 \pm 0.030$	10.2
5CB + 0.83% PMC-312	$0.243 \pm 0.005$	$0.511 \pm 0.032$	17.2
5CB + 1.01% PMC-312	$0.273 \pm 0.010$	$0.461 \pm 0.066$	28.8
5CB + 1.21% PMC-312	$0.374 \pm 0.009$	$0.350 \pm 0.017$	55.7

Примечание.  $h_c^2 = (B_c/B_F)^2$ .

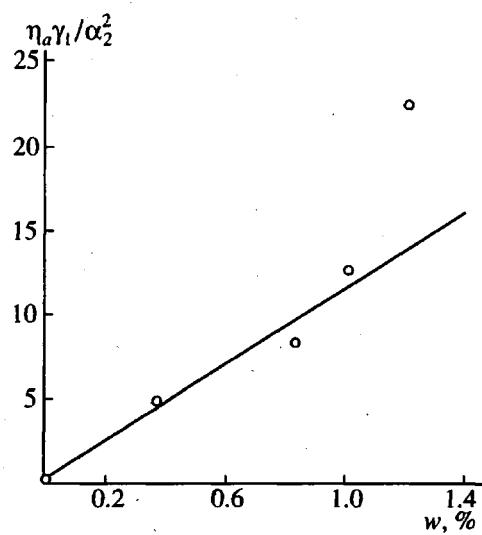


Рис. 12. Зависимость отношения  $\eta_a\gamma_1/\alpha_2^2$  от концентрации.

растворителя, отношение  $\eta_a/\gamma_1 = 20$  для раствора, содержащего всего 1.21% полимера. Этот результат показывает, что вклад макромолекул в сдвиговую вязкость много больше, чем во вращательную (что соответствует выводу, полученному в предыдущем разделе для геометрии продольного изгиба). Этот факт объясняется тем, что вклад макромолекул во вращательную вязкость определяется анизотропией формы цепей и не зависит от их абсолютных размеров. Таким образом, сферические частицы должны давать нулевой вклад в  $\delta\eta_a$ , тогда как  $\delta\eta_c$  в этом случае может быть велико, так как не зависит от анизотропии, а зависит от  $R_\perp^2$  (см. уравнения (1) и (4)).

Возникает вопрос, почему отношение  $\eta_c/\gamma_1 \approx \alpha^{-1} = 1.78$ , тогда как  $\eta_a/\gamma_1 \approx 20$  при концентрации полимера  $w = 1\%$ . Пользуясь выражениями (1) и (3), сравним значения инкрементов сдвиговой вязкости  $\delta\eta_a$  и  $\delta\eta_c$  нематических растворов

$$\frac{\delta\eta_a}{\delta\eta_c} = \frac{R_\perp^2}{R_\parallel^2} \left( 1 + \frac{R_\perp^2 \zeta_\perp}{R_\parallel^2 \zeta_\parallel} \right) \quad (24)$$

Коэффициенты трения цепи при ее движении перпендикулярно и параллельно директору в случае непротекаемых цепей  $\zeta_\perp$  и  $\zeta_\parallel$  могут быть найдены с учетом формулы для непроницаемой сферы радиуса  $R$  ( $\zeta = 6\pi\eta_s R$  [33], где  $\eta_s$  – вязкость растворителя)

$$\zeta_\perp = 6\pi\eta_c R_\perp \quad (25)$$

$$\zeta_\parallel = 6\pi\eta_b R_\parallel \quad (26)$$

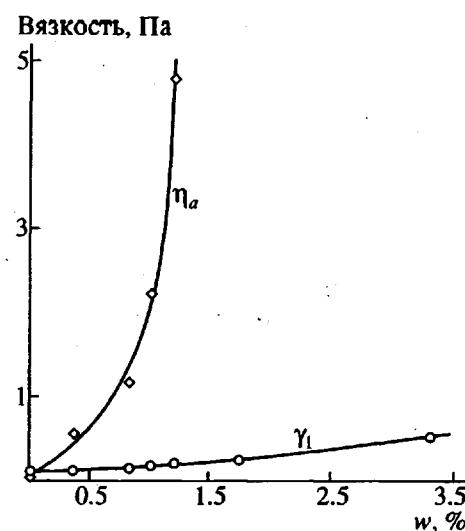


Рис. 13. Зависимости от концентрации коэффициента Месовича  $\eta_a$  и коэффициента вращательной вязкости  $\gamma_1$ .

Отношение коэффициентов трения поэтому можно записать следующим образом:

$$\frac{\zeta_\perp}{\zeta_\parallel} = \frac{\eta_c R_\perp}{\eta_b R_\parallel}$$

Значения коэффициентов Месовича для 5СВ хорошо известны [34],  $\eta_c/\eta_b = 4.17$ .

Пользуясь значениями коэффициентов сдвиговой вязкости  $\eta_a$ ,  $\eta_a^0$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma_1^0$  (рис. 13), с учетом определенного ранее в работе [28] параметра  $\alpha = 0.63$  для раствора  $w = 1\%$ , из уравнения (24) находим значение анизотропии размеров цепочки ( $R_\perp/R_\parallel$ ) = 1.43. Это значение очень хорошо согласуется с другими данными для анизотропии гребнеобразных молекул в нематической среде, полученными как с помощью динамики ПФ [5], так и прямым измерением размеров с помощью нейтронного рассеяния [35].

#### Феноменологическая модель, объясняющая зависимость $\lambda$ от $B$

Подобие между фазовыми переходами типа порядок–беспорядок и переходами, связанными с появлением нестабильностей в динамических системах, обсуждалось в работе [36]. Такая аналогия вытекает из подобия предпереходного поведения некоторых физических величин. Например, амплитуда флуктуаций директора в нематической фазе расходится при ПФ по закону  $\langle \theta^2 \rangle^{1/2} \propto (B_F - B)^{-1/2}$ .

Линейная теория предсказывает правильные значения порогового поля  $h_c$ , однако меньшие, чем в эксперименте, значения  $\lambda$ . Построим простую феноменологическую модель, объясняющую

степенную зависимость  $\lambda \propto (h - h_c)^{-1/2}$ , которая наблюдается в эксперименте.

В области относительно малых полей ( $B < B_c$ ) играет роль только деформация кручения. Флуктуации директора, связанные с деформацией продольного изгиба, начинают играть существенную роль вблизи порогового поля  $B_c$ , отвечающего появлению периодических структур. В этом случае волна деформации продольного изгиба длиной  $\lambda$  возникает в плоскости, параллельной стеклянным пластинам. Волна продольного изгиба приводит к росту упругой энергии нематического слоя, поэтому единственная причина, объясняющая появление нестабильностей – увеличение скорости переориентации (скорости роста картин), обеспечивающее скорейшее снижение общей потенциальной энергии системы.

Это условие выражается следующим неравенством:

$$\sigma \geq \sigma_0, \quad (27)$$

где  $\sigma$  – скорость роста периодической моды деформации, имеющей волновое число  $k_x = 2\pi/\lambda$ , и  $\sigma_0$  – скорость роста однородной деформации кручения.

Предполагается, что скорость роста  $\sigma$  меняется непрерывным образом при переходе из периодического в однородный режим. Это свойство величины  $\sigma$  подобно аналогичному свойству термодинамического потенциала в теории фазовых переходов второго рода Ландау [37].

Используя данную аналогию, разложим  $\sigma$  в ряд по степеням  $k_x$

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{A}{2} k_x^2 - \frac{C}{4} k_x^4 + \dots \quad (28)$$

Однородному режиму переориентации соответствует нулевое значение волнового числа  $k_x = 0$ . Величина  $k_x$  является поэтому подходящим параметром порядка в разложении  $\sigma$ , так как она равна нулю в “неупорядоченной” (однородной) фазе и является малым числом в “упорядоченной” (периодической) фазе вблизи перехода. Если разложение в ряд ограничено членами четвертого порядка  $k_x^4$ , коэффициент  $C$  должен быть положителен, так как при этом функция  $\sigma$  имеет максимум при конечных значениях  $k_x$ . Линейный и кубический члены отсутствуют, поскольку мы имеем дело с переходом второго рода, с одной стороны, и ищем единственное решение для непериодического режима, с другой. Выбор длины волны, обеспечивающий оптимальное значение скорости роста периодических картин, дается из условия максимума  $\sigma$ :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial k_x} = Ak - Ck_x^3 = 0 \quad (29)$$

Первый корень  $k_x = 0$  тривиален и относится к однородному режиму. Два других корня

$$k_x = \pm \left( \frac{A}{C} \right)^{1/2} \quad (30)$$

равны по абсолютной величине и противоположны по знаку. Так как в случае роста картин мы не имеем дела с волной, распространяющейся в каком-либо направлении, знак  $k_x$  не имеет значения.

Переход второго рода имеет место, когда коэффициент  $A$  меняет знак. Вообще говоря, оба коэффициента  $A$  и  $C$  зависят от (приведенного) внешнего поля  $h$ . Вблизи критического поля, отвечающего переходу  $h = h_c$ , зависимость отношения  $A/C$  от  $h$  дается зависимостью  $A$  от  $h$ , так как  $C > 0$ . Вблизи  $h_c$  зависимость  $A$  от  $h$  есть приближенно

$$A(h) \approx a(h - h_c)$$

Чтобы выполнялось условие  $k_x \neq 0$  для  $h > h_c$  при периодическом режиме, коэффициент  $a$  должен быть положителен.

Зависимость волнового числа  $k_x$  от поля при периодическом режиме дается поэтому следующим образом:

$$k_x = \left( \frac{a}{C} \right)^{1/2} (h - h_c)^{1/2}, \quad (31)$$

следовательно, для длины волны  $\lambda$  имеем

$$\lambda = \frac{2\pi}{k_x} = 2\pi \left( \frac{C}{a} \right)^{1/2} (h - h_c)^{-1/2}. \quad (32)$$

При больших значениях магнитного поля  $h \gg h_c$  зависимость отношения  $A/C$  от  $h$  может быть нелинейна. Это может привести к отличному от описываемого уравнением (33) виду зависимости  $\lambda$  от  $h$ . В нашем эксперименте зависимость  $\lambda \propto (h - h_c)^{-1/2}$  наблюдается при всех значениях поля ( $h_c < h < 10$ ). Поэтому мы можем заключить, что развитая феноменологическая модель работает по крайней мере при  $h < 10$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты изучения динамики ПФ для нематических полимерных растворов позволяют получить информацию о гидродинамических и геометрических свойствах макромолекул в нематической среде. Это становится возможно потому, что тип поведения жидкого кристалла при ПФ специфическим образом зависит от материальных параметров, главным образом от коэффициентов вращательной и сдвиговых вязостей. ПФ может быть однородным, когда обратные потоки отсутствуют и переориентация директора осуществляется только за счет его вращения, либо неоднородным (периодическим), когда наряду с

вращением директора возникают потоки жидкости, кардинально меняющие характер ПФ. В последнем случае имеет место снижение эффективной вращательной вязкости, образование нестабильностей и периодических картин. оказывается, что присутствие макромолекул в нематическом растворе может сильно влиять на обратные потоки и на величину критического поля, отвечающего появлению нестабильностей. Скорость обратного потока пропорциональна отношению коэффициентов вращательной и сдвиговой вязкости  $\alpha = \gamma_1 / \eta_c$ .

На примере ПФ при продольном изгибе показано, что молекулярная масса растворенных цепей сильно влияет на это отношение:  $\alpha = 1.93\eta_0 N^{-0.162}$ . Чем длиннее цепи, тем больше эффект гашения обратных потоков. Этот эффект намного сильнее для геометрии кручения, где появление нестабильностей связано уже с отношением  $\gamma_1 / \eta_a$ , которое оказывается значительно более чувствительно к наличию полимерных молекул в растворе, чем  $\alpha = \gamma_1 / \eta_c$ . Такой результат может быть объяснен с помощью теории Брошар [4]. Такое различие связано с сильной анизотропией коэффициентов трения цепи при движении вдоль и перпендикулярно директору при сравнительно небольшом значении анизотропии геометрических размеров цепи.

И наконец, интересным фактом является наличие степенного закона  $\lambda \propto (h - h_c)^{-1/2}$  для длины волны периодических структур, найденного в нашем эксперименте для нематических растворов и чистого растворителя. Этот закон доказывает аналогию переходов между различными типами поведения в динамических системах с равновесными фазовыми переходами второго рода. Такая аналогия дает возможность объяснить наблюдающуюся степенную зависимость в рамках феноменологической модели, развитой в предыдущем разделе.

Стабилизация однородных типов переориентации в жидких кристаллах может найти применение в прикладных областях. Например, известно, что возникновение различного рода периодических структур при сдвиговом течении ЖК-полимеров при их переработке приводит к уменьшению прочности. Нестабильности вредны также при создании дисплеев высокого качества (например, "supertwist cells"), которые имеют достаточно большую толщину, что может приводить к неоднородному отклику на внешнее поле.

В настоящей работе изучались нестационарные периодические структуры. Они нестабильны по отношению к конечному однородно-деформированному состоянию и существуют при ПФ только как средство для обеспечения максимальной скорости переориентации. Однако полимерные молекулы влияют на поведение жидких кристаллов и в случае стационарных периодических

структур, возникающих во вращающемся магнитном поле и стабильных при больших значениях частоты вращения и сравнительно небольших полях. Недавно нами было показано [38], что полимерные цепи значительно стабилизируют область гомогенного асинхронного режима вращения директора на диаграмме состояний гомеотропного слоя жидкого кристалла во вращающемся поле.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят проф. Г. Финкельмана за предоставление образцов полимеров. Один из авторов (Е.П.) благодарит фонд "Sonderforschungsbereich 60" за финансовую поддержку в проведении исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kronberg B., Patterson D. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 5. P. 916.
2. Dubault A., Casagrande C., Veyssie M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Lett.) 1982. V. 72. P. 189.
3. Martinoty P., Dubault A., Casagrande C., Veyssie M. // J. Phys. Lettre. 1983. V. 44. № 23. P. 935.
4. Brochard F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. № 8. P. 1367.
5. Pashkovsky E.E., Litvina T.G., Kostromin S.G., Shibaev V.P. // J. phys. II France. 1992. V. 2. № 8. P. 1577.
6. Gu D., Jamieson A.M., Rosenblatt Ch., Tomazos D., Lee M., Percec V. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 9. P. 2385.
7. Matoussi H., Veyssie M., Casagrande C., Guedea M.A., Finkelmann H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 144. P. 211.
8. Gotz S., Stille W., Strobl G., Scheuermann H. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 7. P. 1520.
9. Pashkovsky E.E., Litvina T.G. // J. phys. II France. 1992. V. 2. № 2. P. 521.
10. Пашковский Е.Э., Билибин А.Ю., Саминский А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 350.
11. Chen F.-L., Jamieson A.M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 7. P. 1943.
12. Chen F.-L., Jamieson A.M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 24. P. 6576.
13. Renz W., Warner M. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1988. V. 417. № 2. P. 213.
14. Warner M., Gunn J.M.F., Baumgartner A.B. // J. Phys., Math. Gen. 1985. V. 18. P. 3007.
15. Ten Bosch A., Maissa P., Sixou P. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 7. P. 3462.
16. Люлин А. // Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб: ИВС РАН, 1992.
17. Семенов А.Н., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 156. № 3. С. 417.
18. Хохлов А.Р. Жидкокристаллический порядок в полимерах. М.: Химия, 1988. С. 7.

19. Пашковский Е.Е., Литвина Т.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 736.
20. Цветков В.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1939. Т. 9. С. 602.
21. Цветков В.Н., Сосновский А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1943. Т. 13. С. 353.
22. Pieranski P., Brochard F., Guyon E. // J. phys. France. 1973. V. 34. № 1. P. 35.
23. Lonberg F., Fraden S., Hurd A.J., Meyer R.B. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. № 21. P. 1903.
24. Де Женн П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
25. Buka A., de Jeu W.H. // J. phys. France. 1982. V. 43. № 2. P. 361.
26. Pashkovsky E., Stille W., Strobl G. // J. phys. II France. 1995. V. 5. № 3. P. 397.
27. Bohnert R., Finkelmann H. // Macromol. Chem., Phys. 1994. V. 195. P. 689.
28. Pashkovsky G., Litvina T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 1818.
29. Knepp H., Schneider F., Sharma N.K. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 784.
30. Srajer G., Fraden S., Meyer R.B. // Phys. Rev. A. 1989. V. 39. № 9. P. 4828.
31. Binder K.J. // Chem. Phys. 1983. V. 79. № 12. P. 6387.
32. Grigutsch M., Klopper N., Schmiedel H., Stannarius R. // Phys. Rev. E. 1994. V. 49. № 5. P. 5452.
33. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
34. Skarp K., Lagerwall S.T., Stebler B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 60. P. 215.
35. Noirez L., Keller P., Cotton J.P. // J. phys. II France. 1992. V. 2. № 6. P. 915.
36. Dubois-Violette E., Durand G., Guyon E., Maneville P., Pieranski P. // Solid State Phys. 1978. Suppl. 14. P. 147.
37. Ландау Л., Лишинец Е. Статистическая физика. М.: Гостехиздат, 1951.
38. Пашковский Е., Талеби Д., Штилле В., Штробл Г. // Высокомолек. соед. 1995 (в печати).

## The Dynamics of Freedericksz Transitions in Nematic Solutions of Mesogenic Polymers

E. E. Pashkovskii\*, T. G. Litvina\*, W. Stille\*\*, and G. Strobl\*\*

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

\*\* Fakultät für Physik, Universität at Freiburg  
Hermann-Herder Str. 3, Freiburg, D-79104 Germany

**Abstract** – The dynamics of Freedericksz transitions for solutions of polymethacrylate with mesogenic side groups in a low-molecular-mass nematic liquid crystal cyanobiphenyl was examined. Longitudinal bend and twist Freedericksz transitions were considered. It was found that, in both cases, polymer chains have a damping effect on the backflow that arises when the director rotates in the magnetic field. The suppression of backflow is explained by the fact that the contribution of macromolecules to shear viscosity is greater than that to the coefficient of rotational viscosity. It was shown that the backflow effect is the greater, the higher the molecular mass of polymer. For the twist Freedericksz transition, periodic structures, which are observed during the transition in high fields, were examined. Experimental plots of the wavelength of periodic distortion versus field intensity were perfectly described by the exponential law  $\lambda = \lambda_0(h - h_c)^{-\beta}$ , where  $h_c$  is the critical field intensity separating the uniform and periodic regimes of Freedericksz transition, and  $\beta = 1/2$ . The presence of polymer chains in solution resulted in a dramatic increase in  $h_c$ , that is, the macromolecules stabilized the uniform regime of Freedericksz transition. Phenomenological model that explains the experimentally observed  $\lambda$  versus  $h$  plots was suggested. The model rests on the analogy between the transition from periodic regime to the uniform regime and equilibrium second-order phase transitions.