

УДК 541.64:532.77:535.5

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМБИНИРОВАННЫХ МЕЗОГЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ И В МЕЗОФАЗЕ¹

© 1996 г. Н. В. Цветков*, В. Н. Цветков**, В. В. Зуев**, С. С. Скороходов**, R. Zentel***

* Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

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

*** Institut für Organische Chemie, J. Gutenberg Universität
D-6500, Mainz, Deutschland

Поступила в редакцию 20.04.95 г.

Методами двойного лучепреломления в потоке, в электрическом поле и ориентационных упругих деформаций в электрическом поле проведены сравнительные исследования оптических, электрооптических и диэлектрических свойств двух комбинированных полимеров в разбавленных растворах и в мезофазе. Обнаружено, что полимеры имеют сходные оптические характеристики как в разбавленных растворах, так и в нематической фазе. Установлено, что двойное лучепреломление в потоке осуществляется в их растворах по механизму крупномасштабного движения макромолекул. Однако положительные величины констант Керра для этих двух полимеров различаются более чем на 2 порядка, что связано с деформационным механизмом переориентации их макромолекул в электрических полях и спецификой их дипольной архитектуры. Обнаружено, что в нематической фазе диэлектрические анизотропии для двух изученных полимеров различаются не только по величине, но и по знаку, хотя знаки констант Керра в растворах для них совпадают. Указанный факт анализируется с привлечением современных теорий нематического состояния вещества.

ВВЕДЕНИЕ

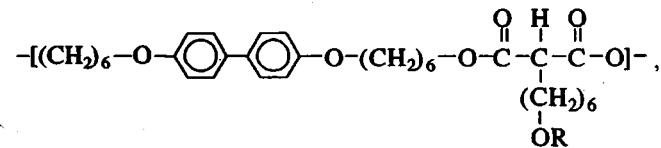
Перспективным способом изучения мезогенных полимеров являются сравнительные исследования их характеристик в разбавленных растворах и мезофазе. Этот метод широко применяется при анализе дипольной архитектуры и диэлектрических свойств низкомолекулярных жидкых кристаллов, однако в применении к полимерным жидким кристаллам он до настоящего времени не получил широкого распространения. Это обстоятельство прежде всего связано с рядом методических трудностей, возникающих при исследовании электрооптических и диэлектрических свойств полимерных жидких кристаллов в термотропных нематических мезофазах, а также с ограниченной растворимостью мезогенных полимеров в неполярных слабопроводящих растворителях.

Вместе с тем проведенные к настоящему времени сравнительные исследования электрооптических свойств в растворах и в мезофазе низкомолекулярных жидкых кристаллов, моделирующих полимерные нематики, показали сильное взаим-

ное влияние внутри- и межмолекулярного ориентационных порядков мезогенных соединений [1, 2]. Это влияние выражается в специфической зависимости оптических и диэлектрических свойств исследуемых соединений при вариации длины гибких фрагментов (спейсеров) в их молекулярных цепях.

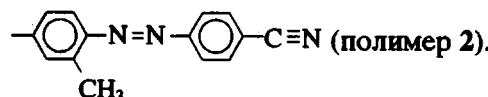
В настоящей работе методами молекулярной оптики и электрооптики проведены сравнительные исследования свойств двух полимеров, мезогенных в основной и боковых цепях, в разбавленных растворах и мезофазе с целью установления влияния структурных характеристик индивидуальных макромолекул на электрооптические свойства образуемых ими мезофаз.

Два изученных полимера имеют одинаковую структуру основной цепи и различаются наличием сильноизменяющей группой $-C\equiv N$ в боковых цепях второго полимера



где $R = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3$ (полимер 1) и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5778) и Международного научного фонда (грант RSG 000).



Полимеры синтезированы по методу, описанному в работе [3]. Гидродинамические и конформационные характеристики их молекул в разбавленных растворах исследованы в работах [4, 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двойное лучепреломление в потоке (ДЛП) изучали в титановом динамооптическом приборе с внутренним ротором диаметром 3 и высотой 3.21 см. Зазор между статором и ротором составлял 0.022 см. Использовали фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности [6]. Источником света служил Не-Не-лазер (длина световой волны $\lambda = 6328 \times 10^{-8}$ см). Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.036$. ДЛП измеряли при 20°C, для чего применяли принудительное водяное терmostатирование прибора.

Равновесное электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) изучали в прямоугольно-импульсных электрических полях по методике, подробно описанной в работе [7]. Исследования проводили в стеклянной ячейке Керра с титановыми электродами длиной 3 см по ходу светового луча и зазором 0.03 см между ними. Как и при изучении ДЛП, применяли фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света и эллиптический поворотный компенсатор $\Delta\lambda/\lambda = 0.01$, а также Не-Не-лазер в качестве светового источника, что имело принципиальное значение, так как их растворы были сильно окрашены в красный цвет.

Электрооптические характеристики нематических текстур полимеров 1 и 2 изучали с исполь-

зованием ориентационных упругих деформаций в электрических полях – метода, подробно описанного в работе [8]. Толщина плосковогнутых слоев нематиков – до 5×10^{-3} см. Для приготовления гомеотропно-ориентированных слоев нематиков поверхности стекол и прозрачных электродов (окись олова), контактирующие с препаратом, обрабатывали концентрированной серной кислотой с последующим многократным промыванием дистиллированной водой и высушиванием.

Нематики полимера 2, а также некоторые фракции нематиков полимера 1 спонтанно образуют планарно-ориентированные слои. В этих случаях их гомогенная (монодоменная) текстура достигалась натиранием поверхностей, контактирующих с образцом, в заданном направлении. В качестве источника света использовали ртутную лампу с зеленым фильтром (длина световой волны $\lambda = 5460 \times 10^{-8}$ см). Процессы переориентации в электрических полях нематических слоев производили с использованием синусоидальных напряжений в частотном диапазоне от 10 до 500 кГц и разностью потенциалов на электродах до 700 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растворы

Результаты, полученные методом ДЛП, иллюстрирует рис. 1, на котором представлена зависимость двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau = g(\eta - \eta_0)$ (g – градиент скорости потока, η и η_0 – вязкости раствора и растворителя соответственно) для нефракционированного образца полимера 2 с характеристической вязкостью $[\eta] = 200 \text{ см}^3/\text{г}$ и молекулярной массой $M_{SD} = 20 \times 10^3$ [5] в диоксане (ДО) при различных концентрациях с растворами полимера. Как видно, экспериментальные точки группируются около одной прямой, что означает отсутствие концентрационной зависимости $\Delta n/\Delta\tau$ в области использованных концентраций c . По наклону экспериментальной прямой определена величина оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ для полимера 2 в ДО. Эта величина оказалась равной $22 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^2$ и близкой к величине $\Delta n/\Delta\tau = 16 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^2$ для полимера 1 в тетрахлорэтане (ТХЭ), полученной ранее в работе [4]. Для этих двух гибкоцепных полимеров [4, 5], используя соотношение Куна [6], несложно рассчитать величину оптической анизотropии сегмента Куна $\alpha_1 - \alpha_2$.

$$\Delta n/\Delta\tau = (4\pi/45kTn)(n^2 + 2)^2(\alpha_1 - \alpha_2), \quad (1)$$

где n – показатель преломления растворителя, k и T имеют свои обычные значения. Для полимера 2 $\alpha_1 - \alpha_2 = 260 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, а для полимера 1 $\alpha_1 - \alpha_2 = 200 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ [4]. Используя значение длины сегмента Куна A для двух указанных полимеров [4, 5], можно определить анизотropию единицы

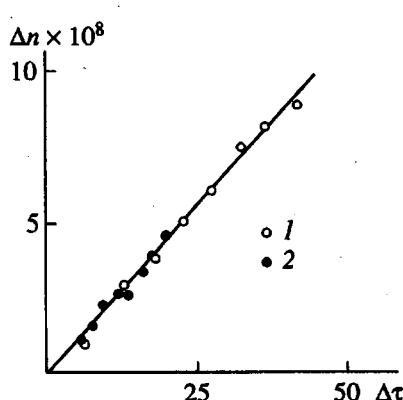


Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления в потоке Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau$ для полимера 2 в диоксане. Концентрации растворов $c \times 10^2 = 2.9$ (1) и $1.44 \text{ г}/\text{см}^3$ (2).

длины молекулярной цепи $\beta = (\alpha_1 - \alpha_2)/A$: $12.9 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ для полимера 1 в ТХЭ и $16.3 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ для полимера 2 в ДО. В соответствии с этим оптические анизотропии повторяющегося звена $\Delta\alpha$ $406 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ для полимера 1 и $513 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ для полимера 2. Некоторая разница в полученных значениях $\Delta\alpha$ может быть объяснена различием эффектов формы [6] в двух использованных растворителях.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что оптические характеристики полимеров 1 и 2, определенные методом ДЛП, близки между собой. Данный факт не является неожиданным, так как макромолекулы этих полимеров имеют весьма сходную структуру (некоторые различия в строении боковых анизотропных групп, отделенных от основной цепи длинным и гибким спейсером, не могут оказывать заметного влияния на оптические характеристики макромолекул).

Величины оптической анизотропии единицы длины цепи β для полимеров 1 и 2 близки к величинам β для *пара*-ароматических полизэфиров [9, 10], не имеющих длинных боковых цепей, но содержащих в основной цепи макромолекулы структурные единицы, сходные со структурными элементами основной цепи полимеров 1 и 2 настоящей работы. Отмеченная близость значений β означает, что оптические свойства полимеров 1 и 2 в сдвиговом потоке определяются структурой их основной цепи, тогда как боковые цепи макромолекул не вносят заметного вклада в анизотропию последних. Это происходит в результате того, что оптически анизотропные мезогенные фрагменты боковых цепей отделены от основной цепи гибкими гексаметиленовыми спейсерами, что сильно ослабляет ориентационную корреляцию между этими фрагментами и основной цепью исследуемых полимеров. И хотя боковые цепи полимеров 1 и 2 принимают участие в крупномасштабном вращательном движении макромолекулярного клубка в сдвиговом потоке, они не вносят заметного вклада в наблюдаемое ДЛП.

Результаты, полученные методом равновесного ЭДЛ, иллюстрирует рис. 2, на котором представлены зависимости двойного лучепреломления Δl от квадрата напряженности электрического поля E^2 для различных концентраций растворов нефракционированного образца полимера 2 в ДО. Полученные экспериментальные зависимости позволяют определить величину удельной постоянной Керра K_c полимера 2 при всех использованных концентрациях c по соотношению

$$K_c = (\Delta l - \Delta l_0)/cE^2, \quad (2)$$

где Δl и Δl_0 – ЭДЛ раствора и растворителя соответственно. Оказалось, что в области использованных концентраций растворов c величина K_c не

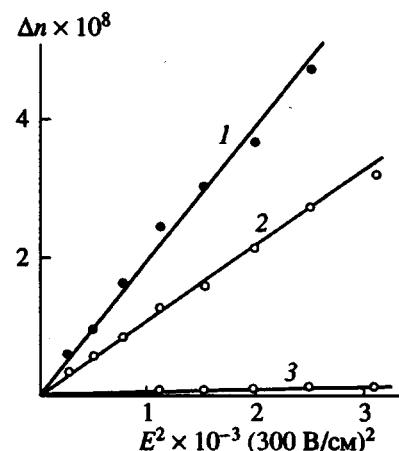


Рис. 2. Зависимость электрического двойного лучепреломления Δl от квадрата напряженности электрического поля E^2 для полимера 2 в диоксане. Концентрации растворов $c \times 10^2 = 2.9$ (1), 1.44 (2) и 0 г/см³ (3) (диоксан).

проявляет монотонной зависимости от c , а потому значение характеристической константы Керра K , определяемое соотношением

$$K = \lim_{c \rightarrow 0} K_c, \quad (3)$$

может быть получено усреднением величин K_c при различных c . Значение K для полимера 2 оказалось положительным и равным $7.2 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5$ (300 В)². Эту величину интересно сопоставить со значением $K = 4.6 \times 10^{-12} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5$ (300 В)², полученным в работе [4] для полимера 1. Во-первых, следует отметить совпадение знаков констант Керра для полимеров 1 и 2. Однако величина K для полимера 2 более чем на 2 порядка превосходит значение K для полимера 1. Этот факт является яркой иллюстрацией того, что в отличие от ДЛП, происходящего главным образом по механизму крупномасштабного вращения макромолекул, ЭДЛ для полимеров 1 и 2 происходит по деформационному механизму, связанному с локальными переориентациями полярных групп в макромолекулах.

Большое значение константы Керра K для полимера 2 вызвано наличием в его боковой цепи сильнополярной группы $-\text{C}\equiv\text{N}$, диполь которой жестко связан с анизотропным мезогенным ядром и направлен вдоль оси наибольшей поляризуемости последнего. Макромолекула полимера 1 также содержит достаточно сильнополярные сложноэфирные группы, однако они отделены от анизотропных мезогенных ядер гибкими алкильными спейсерами. Это существенно ослабляет ориентационную корреляцию между ними, следствием чего является незначительная величина константы Керра полимера 1.

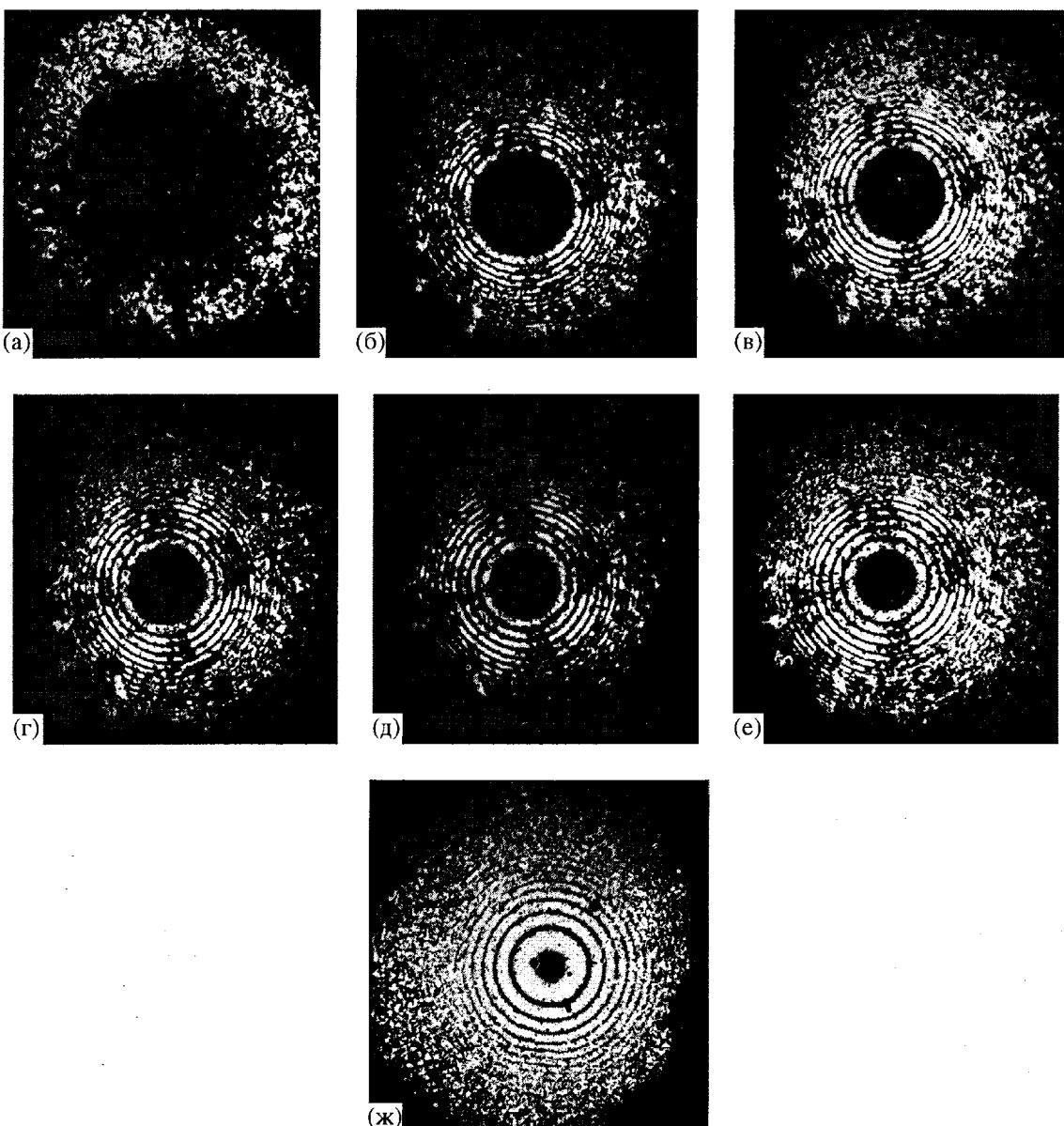


Рис. 3. Поляризационно-микроскопические картины гомеотропно-ориентированных (а–е) слоев нефракционированного образца и планарно-ориентированных слоев (ж) фракции 1 полимера 1 в отсутствие электрического поля (а, ж) и деформированных электрическим полем $E \times 10^3$ В/см = 2.85 (б), 4.29 (в), 5.57 (г), 7.14 (д) и 9.14 В/см (е). $\Delta T = T_{is} - T = 13^\circ$ (а–е); 4°C (ж).

Константа Керра полимера 2 по порядку величины близка к значениям K для цианбифенилоксиалканов [1], молекулы которых имеют сходную структуру с боковой цепью полимера 2, что еще раз подчеркивает следующий факт: величина эффекта Керра в полимере 2 в первую очередь определяется вкладом, вносимым его боковой группой.

Таким образом, из результатов, полученных для полимеров 1 и 2 в растворах, следует, что их макромолекулы обладают не только высокой равновесной, но и кинетической гибкостью, что

создает потенциальную возможность формирования в их расплавах подвижных нематических мезофаз.

Нематическая мезофаза

На рис. 3 представлены поляризационно-микроскопические картины, полученные при скрещенных поляроидах в гомеотропно-ориентированных плосковогнутых слоях нефракционированного образца ($M = 4.7 \times 10^3$) полимера 1 в отсутствие (рис. 3а) и в присутствии (рис. 3б–3е) деформирующего электрического поля различ-

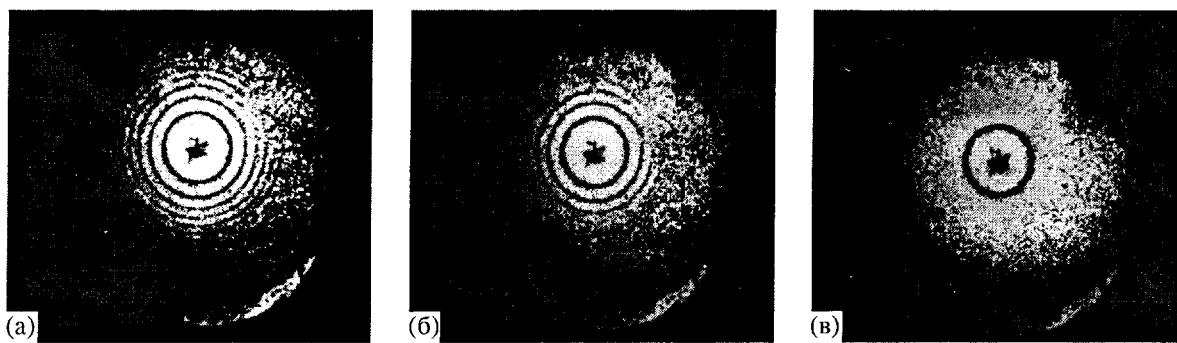


Рис. 4. Поляризационно-микроскопические картины планарно-ориентированных слоев фракции 1 полимера 2 в отсутствие электрического поля (а) и деформированных электрическим полем $E \times 10^3 = 1.6$ (б) и 4.3 В/см (в). $\Delta T = 15^\circ\text{C}$.

ной напряженности. На картинах, представленных на рис. 3б–3е, отчетливо видна критическая граница между центральной, недеформированной (темной) частью образца и частью образца, деформированной электрическим полем, в которой наблюдаются интерференционные полосы (кольца) – кривые равной толщины. Кроме того, в деформированной части образца имеется темный крест, оси которого совпадают с направлениями скрещенных поляризаторов (некоторая дефектность темного креста обусловлена дефектностью нематической текстуры полимера 1).

На рис. 3ж показана поляризационно-микроскопическая картина плосковогнутого слоя, образованного фракцией 1 ($M = 5.8 \times 10^3$) полимера 1 в отсутствие электрического поля, отчетливо видна система интерференционных колец, свидетельствующая о планарной ориентации нематика.

Таким образом, рис. 3ж иллюстрирует тот факт, что некоторые фракции полимера 1 обнаруживают спонтанную переориентацию из гомеотропной в планарную текстуру при повышении температуры. Сходные явления наблюдались ранее у некоторых низкомолекулярных нематиков при увеличении толщины слоя и получили название “спонтанных” переходов Фредерикса [11, 12].

Большинство фракций полимера 2 образуют мезоморфные расплавы смектического типа, и лишь низкомолекулярные фракции этого полимера помимо смектического обладают также и нематическим мезоморфизмом. Поляризационно-микроскопические картины (в скрещенных поляризаторах), полученные для низкомолекулярной фракции ($M = 2 \times 10^3$ [5]) полимера 2 в отсутствие и в присутствии электрического поля различной напряженности, приведены на рис. 4а и 4б, в соответственно. В отсутствие поля спонтанная ориентация нематика планарна. Деформация текстуры под действием поля соответствует переориентации директора от планарной ориентации к гомеотропной.

Используя поляризационно-микроскопические картины полимерного нематика 1, представленные на рис. 3б–3е, несложно определить величину эффективного двойного лучепреломления $\Delta n' = n_e' - n_o$ деформированного слоя нематика толщиной Z по соотношению

$$\Delta n' = m\lambda/Z, \quad (4)$$

где m – порядковый номер интерференционного кольца. Величина Z может быть вычислена исходя из радиуса r интерференционного кольца и кривизны линзы R

$$Z = r^2/2R \quad (5)$$

На рис. 5 изображены зависимости эффективного двойного лучепреломления $\Delta n'$ от относительной толщины слоя Z/Z_0 (Z_0 – толщина слоя, соответствующая критической границе между деформированной и недеформированной частями препарата) при различных температурах для нефракционированного образца полимера 1, деформированного электрическим полем напряженностью $E = 9 \times 10^3$ В/см. Значения $\Delta n'$ возрастают

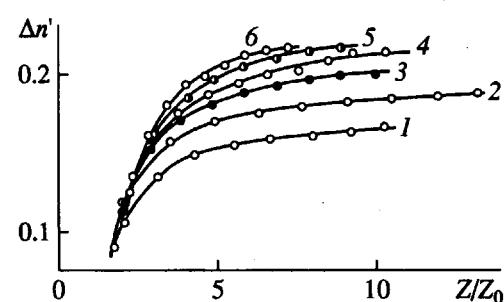


Рис. 5. Зависимость эффективного двойного лучепреломления $\Delta n'$ от относительной толщины слоя Z/Z_0 для нефракционированного образца нематика полимера 1, деформированного электрическим полем $E = 9 \times 10^3$ В/см. $\Delta T = 6$ (1), 13 (2), 19 (3), 26 (4), 32.5 (5) и 40°C (6).

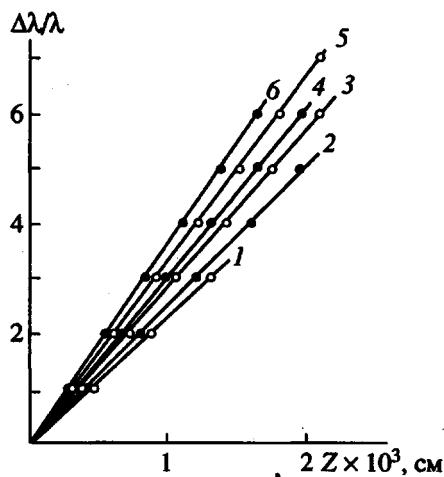


Рис. 6. Зависимость относительной разности хода $\Delta\lambda/\lambda$ от толщины Z планарно-ориентированного слоя для фракции 1 полимера 2. $\Delta T = 4$ (1), 8 (2), 12 (3), 18.5 (4), 23.5 (5) и 37°C (6).

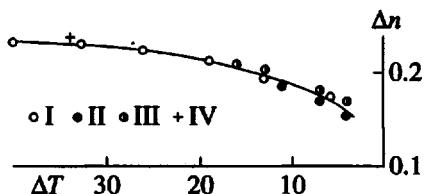


Рис. 7. Температурная зависимость оптической анизотропии Δl для нематика полимера 1. Измерения проведены в гомеотропно-ориентированных слоях, деформированных электрическим полем (I, IV), и планарно-ориентированных слоях в отсутствие электрического поля (II, III). I – нефракционированный образец; II – фракция 1; III, IV – фракция 2.

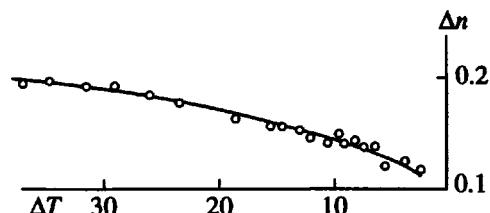


Рис. 8. Температурная зависимость оптической анизотропии Δl для нематика фракции 1 полимера 2.

при увеличении толщины слоя, приближаясь в области больших Z к предельному значению $\Delta l = n_e - n_o$, определяющему оптическую анизотропию нематика при соответствующей температуре. Величина Δl может быть вычислена с использованием приближенного соотношения, справедливого в области больших отношений Z/Z_0

$$\Delta l' / \Delta l = 1 - 2Z_0 / \pi Z \quad (6)$$

Как уже отмечалось выше, низкомолекулярные фракции полимера 2 (рис. 4а), а также ряд

фракций полимера 1 (в области высоких температур, рис. 3ж) образуют планарно-ориентированные нематические текстуры. Используя поляризационно-микроскопические картины рис. 3ж и рис. 4а, можно построить зависимости относительной разности хода $\Delta\lambda/\lambda$ от толщины слоя Z для планарно-ориентированных текстур фракций полимера 1 и полимера 2 при отсутствии внешнего электрического поля. Это построение приведено на рис. 6 для планарно-ориентированных слоев, образованных нематиком полимера 2, при различных температурах. Величины оптической анизотропии нематиков при разных температурах могут быть определены исходя из наклонов прямых рис. 6 по выражению

$$\Delta l = (\Delta\lambda/\lambda)(\lambda/Z) \quad (7)$$

Температурные зависимости величины оптической анизотропии Δl представлены на рис. 7 для образца и фракций полимера 1 и на рис. 8 – для полимера 2. Эти зависимости определяются в основном температурными изменениями степени межмолекулярного ориентационного порядка.

Следует подчеркнуть, что на рис. 7 представлены величины Δl для нефракционированного образца и фракции 2 ($M = 5.1 \times 10^3$), полученные при деформации препаратов в электрическом поле, а также величины Δl для фракций 1 и 2 нематика полимера 1, полученные в отсутствие деформирующего электрического поля. Как видно из рис. 7, все значения Δl хорошо укладываются на одну температурную зависимость. Этот факт является иллюстрацией того, что для полимерных нематиков (как и для низкомолекулярных) степень межмолекулярного ориентационного порядка S на молекулярном уровне не зависит от присутствия или отсутствия внешних деформирующих полей или от первоначальной ориентации слоев (гомеотропной или планарной) и является фундаментальной характеристикой полимерного нематика как вещества.

Кроме того, анализируя результаты, представленные на рис. 7 и 8, можно сделать вывод о том, что величины оптической анизотропии Δl для полимеров 1 и 2 близки между собой. Этот факт – следствие близости значений оптических анизотропий Δl макромолекул полимеров 1 и 2 по измерениям в их разбавленных растворах.

Ориентационные упругие деформации гомеотропно-ориентированных нематических слоев полимера 1, проиллюстрированные рис. 3б–3е, являются деформациями продольного изгиба (bend). Упругие деформации планарно-ориентированных слоев нематика полимера 2, показанные на рис. 4б, 4в, – это деформации поперечного изгиба (splay).

Эти деформации осуществляются при выполнении условия

$$V_0 = Z_0 E = 2\pi \sqrt{\frac{\pi K_i}{|\Delta\epsilon|}}, \quad (8)$$

где Z_0 – толщина слоя, соответствующая критической границе в электрическом поле напряженностью E ; V_0 – пороговый электрический потенциал деформации; K_i – упругая константа нематика; $K_i = K_3$ – упругая константа продольного изгиба (bend) для полимера 1 и $K_i = K_1$ – упругая константа поперечного изгиба (splay) для полимера 2; $|\Delta\epsilon| = |\epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}|$ – абсолютное значение диэлектрической анизотропии нематика; $\epsilon_{||}$ и ϵ_{\perp} – диэлектрические проницаемости в направлении, параллельном и перпендикулярном директору.

Поляризационно-микроскопические картины, представленные на рис. 3 и 4, показывают, что знак диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ отрицателен для нематика полимера 1 и положителен для нематика полимера 2.

Температурная зависимость порогового потенциала V_0 для полимера 1 представлена на рис. 9. Используя соотношение (8), а также значения упругой константы K_3 , определенные в работе [13], можно определить диэлектрическую анизотропию нематика полимера 1, температурная зависимость которой также представлена на рис. 9. Видно, что величины V_0 и $\Delta\epsilon$ несколько убывают с повышением температуры, что характерно для нематиков в отсутствие дисперсии диэлектрической анизотропии в использованной области частот [14].

Значение порогового потенциала V_0 для полимера 2 при $\Delta T = 15^\circ\text{C}$ ($\Delta T = T_{is} - T$, где T_{is} – температура изотропизации, T – температура нематика) составляет 1.7 В. Используя это значение V_0 , $K_3 = 1 \times 10^{-6}$ дин [13], а также $K_3/K_1 = 1.2$ [15], можно оценить из соотношения (8) величину диэлектрической анизотропии полимера 2 $\Delta\epsilon = 3.2$ при $\Delta T = 15^\circ\text{C}$.

В известной теории диэлектрических свойств нематиков, предложенной Майером и Майером [16], молекула нематика моделируется частицей с аксиальной симметрией диэлектрической поляризуемости и дипольным моментом μ , образующим угол β с осью симметрии молекулы.

Эта теория приводит к выражению для диэлектрической анизотропии нематика

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} = 4\pi N_A P Q [\Delta\alpha + Q(\mu^2/2kT)(3\cos^2\beta - 1)]S, \quad (9)$$

где $\Delta\alpha$ – анизотропия поляризуемости молекулы, P и Q – постоянные множители внутреннего поля, S – степень ориентационного порядка в нематической фазе. Применяя выражение (9) к полимерному нематику, величины $\Delta\alpha$, μ и β , очевидно,

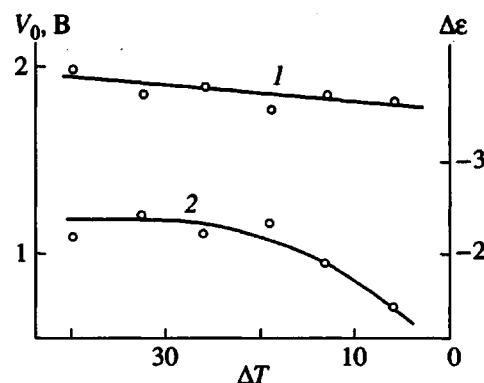


Рис. 9. Температурные зависимости порогового потенциала V_0 (1) и диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ (2) для нематика нефракционированного образца полимера 1.

следует относить к подвижным мезогенным группам полимерной цепи, претерпевающим переориентации в электрическом поле.

Правая часть соотношения (9) совпадает (с точностью до численных множителей и величины S) с выражением для константы Керра [6] в растворах аксиально-симметричных дипольных молекул или полимеров с соответствующими мезогенными фрагментами в молекулярных цепях. Это означает, что в соответствии с теорией [16] как для низкомолекулярных, так и для полимерных мезогенов знаки константы Керра K в растворе и диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ в мезофазе в равновесных условиях и при близких температурах должны совпадать.

Данные, полученные в настоящей работе для полимера 2, согласуются с этими предсказаниями теории [16]: постоянная Керра K в растворе и диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon$ в нематике этого полимера положительны по знаку и значительны по величине. Как уже отмечалось, указанные свойства определяются спецификой структуры мезогенного фрагмента этого полимера – жесткой связью и соосностью ($\beta = 0$) анизотропной группы с диполем группы $-\text{C}\equiv\text{N}$,



что приводит к большому положительному значению дипольного члена в правой части уравнения (9).

В противоположность этому для полимера 1 константа Керра положительна, тогда как $\Delta\epsilon$ отрицательна, что противоречит теории [16] и не позволяет безоговорочно использовать уравнение (9) для характеристики диэлектрических свойств мезофазы полимера 1.

Следует напомнить, что подобная ситуация встречается и у низкомолекулярных нематиков [17–19], в молекулах которых угол β в уравнении

(9) близок к "критическому" значению $\beta = 54^\circ$, при котором дипольный член в формуле (9) меняет знак. При этом во всех известных случаях, когда знаки $\Delta\epsilon$ в мезофазе и K в растворе не совпадают, отрицательной величиной оказывается $\Delta\epsilon$, а не K . Измерения $\Delta\epsilon$ и K обычно производят при существенно различных температурах. Однако температура мезофазы T , как правило, выше температуры раствора; следовательно, величина полярного члена в выражении (9), который может вносить отрицательный вклад в $\Delta\epsilon$ или в K , в мезофазе меньше, чем в растворе. Поэтому объяснить разницу в знаках $\Delta\epsilon$ и K температурными различиями условий эксперимента невозможно.

Ситуацию можно прояснить, если учесть диполь-дипольное взаимодействие полярных молекул, которым можно пренебречь в разбавленном растворе, но которое может проявиться в конденсированной фазе – в нематике, что не было учтено в теории [16]. В силу асимметрии формы молекул и нематической упорядоченности в среде диполь-дипольные взаимодействия могут привести к корреляции в ориентациях диполей соседних молекул, т.е. к возникновению ориентационно-полярного ближнего порядка. Характерной особенностью этой упорядоченности является преимущественно антишаралльная ориентация продольных составляющих $\mu_i = \mu \cos \beta$ дипольных моментов μ соседних молекул нематика.

Диполь-дипольная ориентационная корреляция молекул и ее влияние на диэлектрические свойства нематиков были рассмотрены в работах [20–22], результаты которых могут быть представлены в следующей форме:

$$\frac{\Delta\epsilon}{4\pi N_A PQ} = \Delta\alpha S + \frac{Q\mu^2}{3kT} \times \left[g_{\parallel} - g_{\perp} + (2g_{\parallel} + g_{\perp}) \frac{3\cos^2\beta - 1}{2} S \right], \quad (10)$$

где параметры, учитывающие влияние диполь-дипольной корреляции в направлениях, параллельном и нормальном директору соответственно, определяются соотношениями

$$g_{\parallel} = 1 + \left\langle \sum_{j \neq i} \mu_j^i \mu_j^i \right\rangle / \langle \mu_{\parallel}^i \rangle, \\ g_{\perp} = 1 + \left\langle \sum_{j \neq i} \mu_j^i \mu_j^i \right\rangle / \langle \mu_{\perp}^i \rangle \quad (11)$$

Здесь μ_{\parallel}^i и μ_{\perp}^i – компоненты дипольного момента i -й молекулы, параллельные и перпендикулярные директору, а треугольные скобки означают усреднение по ансамблю молекул.

При отсутствии диполь-дипольной корреляции между молекулами параметры $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1$ и со-

отношение (10) переходит в формулу Майера–Мейера (9).

Напротив, при преимущественной антишаралльной дипольной корреляции составляющих μ_i член $g_{\parallel} - g_{\perp}$ становится отрицательным, что, согласно формуле (10), может привести к отрицательному значению $\Delta\epsilon$ даже для нематика, в молекулах (или в мезогенных ядрах) которого угол β меньше критического и соответственно дипольный член в выражении (9) положителен.

Этим можно объяснить отрицательный знак диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ при положительном знаке эффекта Керра как для многих низкомолекулярных нематиков [17–19], так и для исследованного нами полимера 1.

Нельзя не отметить возможного влияния и другого молекулярного механизма, приводящего к различию знаков K и $\Delta\epsilon$ для полимера 1 и связанного с полимерной спецификой изучаемого объекта. Он заключается в дисперсии продольной составляющей диполя мезогенного ядра и вращательной релаксации мезогенных фрагментов относительно их коротких осей. Это приводит к тому, что на использованных нами частотах продольная компонента дипольного момента мезогенного ядра не вносит заметного вклада в величину $\Delta\epsilon$, знак которой становится отрицательным. Проявления такого дисперсионного механизма в температурных и частотных зависимостях диэлектрической анизотропии нематика ароматического полиэфира с мезогенными группами в основной цепи были обнаружены нами в недавно опубликованной работе [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков Н.В., Зуев В.В., Диденко С.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1265.
2. Цветков В.Н., Цветков Н.В., Зуев В.В., Диденко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1255.
3. Reck W., Ringsdorf H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 4. P. 291.
4. Цветков В.Н., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Цветков Н.В., Скороходов С.С., Зуев В.В., Центель Р., Потыш Х. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 983.
5. Бушин С.В., Цветков В.Н., Астапенко Э.П., Беляева Е.В., Зуев В.В., Скороходов С.С., Центель Р. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 19.
6. Tsverkov V.N. Rigid-chain Polymers. New York: Consultants Bureau, Plenum, 1989.
7. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
8. Цветков В.Н., Цветков Н.В., Андреева Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 227.
9. Tsverkov V.N., Andreeva L.N., Filippov A.P., Belyaeva E.V., Bilibin A.Yu., Stepanova A.R. // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. № 3. P. 319.

10. Tsvetkov V.N., Bushin S.V., Andreeva L.N., Smirnov K.P., Belyaeva E.V., Bilibin A.Yu., Stepanova A.R. // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. № 1. P. 91.
11. Чувыров А.Н. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 3. С. 326.
12. Barbero G., Durand G. // Liq. Cryst. 1987. V. 2. № 3. P. 401.
13. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скорогодов С.С., Центель Р., Потом Х. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1137.
14. Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V., Andreeva L.N., Bilibin A.Yu., Skorokhodov S.S. // Eur. Polym. J. 1993. V. 29. № 7. P. 1003.
15. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Смирнов К.П., Скорогодов С.С., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 104.
16. Maier W., Meier G. // Naturforsch. 1961. B. 16. № 2. S. 262.
17. Цветков В.Н., Маринин В.А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1948. Т. 18. № 7. С. 641.
18. Рюмцев Е.И., Ковшик А.П., Бреганов М.Н., Адоменас П.В., Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 6. С. 1426.
19. Рюмцев Е.И., Ковшик А.П., Болотин Б.М., Анисимова Т.Н., Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 3. С. 665.
20. Madusudana N.V., Chandrasekhar S. // Pramana Suppl. 1975. V. 1. P. 57.
21. Chandrasekhar S. Liquid Crystals. London: Cambridge Univ. Press, 1977.
22. Dunmur D.A., Miller W.H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 60. P. 281.

Optical and Electrooptical Properties of Combined Mesogenic Polymers in Dilute Solutions and the Mesophase

N. V. Tsvetkov*, V. N. Tsvetkov**, V. V. Zuev**, S. S. Skorokhodov**, and R. Zentel***

*Reserach Institute of Physics, St. Petersburg State University,
Ul'yanovskaya ul. 1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198904 Russia

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

*** Institut für Organische Chemie, J. Gutenberg Universität, D-6500, Mainz, Deutschland

Abstract—Optical, electrooptical, and dielectric properties of two combined polymers were compared in dilute solutions and the mesophase using the measurements of flow birefringence, electrical birefringence, and orientational elastic deformations in electric field. It was found that the two polymers possess similar optical characteristics both in dilute solutions and in the nematic phase. The flow birefringence in solutions was found to involve large-scale motion of the macromolecules. However, for both polymers, the Kerr constants are positive and differ by two orders of magnitude. This fact may be related to the deformational reorientation of the macromolecules in electric fields and the specific features of their dipolar architecture. In the nematic phase, dielectric anisotropies of both polymers differ both in the magnitude and the sign, although in solutions, the signs of the Kerr constants for these polymers are the same. This fact is interpreted in terms of the modern theories of nematic state.