

УДК 541.64.535.5:532.72

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОГЕННОГО ПОЛИМЕРА, КОМБИНИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ И В НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЕ¹

© 1996 г. Н. В. Цветков*, В. Н. Цветков**, С. С. Скороходов**

*Научно-исследовательский институт физики при Санкт-Петербургском государственном университете
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

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

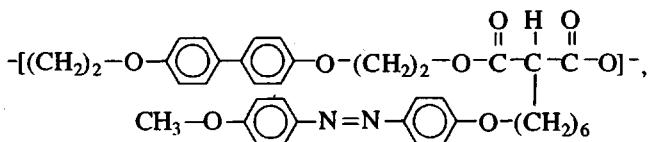
Поступила в редакцию 11.04.95 г.

Методами двойного лучепреломления в потоке, равновесного электрического двулучепреломления и ориентационных упругих деформаций в электрических полях проведены сравнительные исследования оптических, электрооптических и диэлектрических свойств мезогенного полимера, комбинированной структуры в разбавленных растворах и нематической фазе. Обсуждаются вопросы, связанные с влиянием длины гибких участков основной цепи на электрооптические и диэлектрические характеристики растворов и нематической фазы изученного полимера. Результаты работы сопоставляются с данными, полученными ранее для полимеров сходного строения.

ВВЕДЕНИЕ

Сравнительные исследования электрооптических свойств мезогенных полимеров в разбавленных растворах и в мезофазе позволяют проследить влияние дипольной архитектуры, конформационных и оптических свойств индивидуальных макромолекул на оптические и диэлектрические характеристики образуемых ими мезофаз. Этот метод дает возможность изучать взаимовлияние внутри- и межмолекулярного ориентационного порядка мезогенных молекул [1, 2], а также выявить специфику межмолекулярной организации мезогенов при формировании нематических фаз.

В недавно опубликованной работе [3] данный метод был применен для изучения двух комбинированных мезогенных полимеров, содержащих мезогенные ядра в основной и боковых цепях макромолекул и различающихся дипольной архитектурой последних. В настоящей работе сравнительные электрооптические исследования в разбавленных растворах и нематической фазе проводятся с полимером сходного строения



¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5778) и Международного научного фонда (грант R5Z 000).

отличающимся от изученных в работе [3] длиной гибких алкиленовых фрагментов в основной цепи. Полимер синтезирован по методу [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДЛП в потоке (ДЛПП) изучали в титановом динамооптиметре с внутренним ротором, диаметром 3 и высотой 3.21 см. Зазор между статором и ротором составлял 0.022 см. Источником света служил Не–Не-лазер (длина световой волны $\lambda = 6328 \times 10^{-8}$ см). Использовали компенсационную оптическую схему (относительная разность хода эллиптического поворотного компенсатора $\Delta\lambda/\lambda = 0.0366$) с фотоэлектрической регистрацией и модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности [5]. Измерения проводили при 20°C, для чего применяли принудительное водяное терmostатирование прибора. В качестве растворителя использовали пентахлорэтан (ПХЭ). Изучение вязкости растворов, необходимо дополняющее измерения ДЛПП, проводили при 20°C в капиллярном вискозиметре с временем истечения растворителя 58 с.

Равновесное электрическое двулучепреломление (ЭДЛ) изучали в прямоугольно-импульсных электрических полях по методике [6], используя стеклянную ячейку Керра с титановыми электродами длиной 3 и зазором 0.03 см между ними. Как и при изучении ДЛПП, применяли фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света, используя эллиптический поворотный компенсатор $\Delta\lambda/\lambda = 0.01$ и Не–Не-лазер в качестве светового источника.

С целью исключить возможное влияние полярных свойств растворителя на электрооптические характеристики растворенных полимерных молекул [7–9] измерения ЭДЛ проводили в неполярном слабопроводящем растворителе диоксане (ДО). В силу ограниченной растворимости изученного полимера в ДО исследования ЭДЛ осуществляли при 60°C, для чего ячейку Керра помещали в воздушный термостат.

Электрооптические характеристики нематической фазы исследуемого полимера изучали с использованием пороговых ориентационных упругих деформаций его текстуры в электрических полях – метода, подробно описанного в работе [10]. Использовали плосковогнутые слои нематиков толщиной до 5×10^{-3} см. Для приготовления гомеотропно-ориентированных слоев нематика поверхности контактирующих с препаратом стекол и прозрачных электродов (окись олова) проплавливали в концентрированной серной кислоте, многократно промывали водой и высушивали. В качестве источника света использовали ртутную лампу с зеленым фильтром ($\lambda = 5460 \times 10^{-8}$ см). Процессы переориентации в электрических полях нематических слоев производили с использованием синусоидальных напряжений в частотном диапазоне 10–500 кГц при разности потенциалов на электродах до 700 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворы

Результаты, полученные методом ДЛПП, иллюстрирует рис. 1, на котором представлена зависимость ДЛП Δn от напряжения сдвига $\Delta t = g(\eta - \eta_0)$ (g – градиент скорости, η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно) для раствора фракции 1 ($M \approx 1.2 \times 10^3$) полимера в ПХЭ. Используя эту зависимость, можно определить величину оптического коэффициента сдвига полимера, которая равна $\Delta n/\Delta t = 12 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см} \text{ с}^2$. По полученному значению $\Delta n/\Delta t$ несложно рассчитать величину оптической анизотропии сегмента Куна $\alpha_1 - \alpha_2$ [5]

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

где n – показатель преломления растворителя (для ПХЭ $n = 1.5042$), k и T имеют свои обычные значения. Для исследованного полимера значение $\alpha_1 - \alpha_2 = 150 \times 10^{-25} \text{ см}^3$.

Приведенную величину для исследованного полимера (полимер 1) можно сопоставить со значением $\alpha_1 - \alpha_2$, полученным ранее [11], для полимера сходного строения, отличающегося от полимера 1 наличием гексаметиленовых (вместо этиленовых) фрагментов в основной цепи (полимер 2). Для полимера 2 величина $\alpha_1 - \alpha_2 = 200 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, т.е. значения $\alpha_1 - \alpha_2$ для полимеров 1 и 2 близки

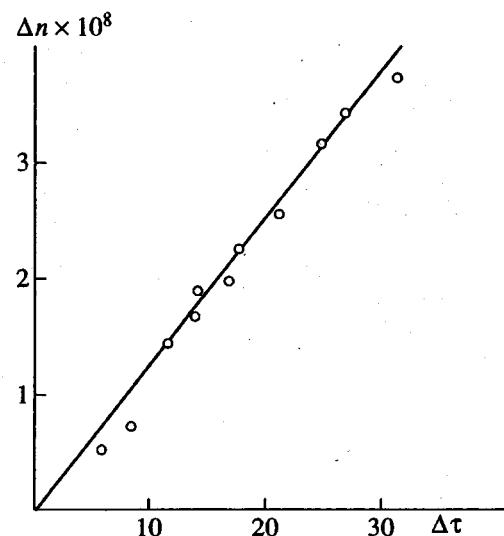


Рис. 1. Зависимость ДЛПП Δn от напряжения сдвига Δt для фракции 1 изученного полимера в ПХЭ. $c = 2.1 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$.

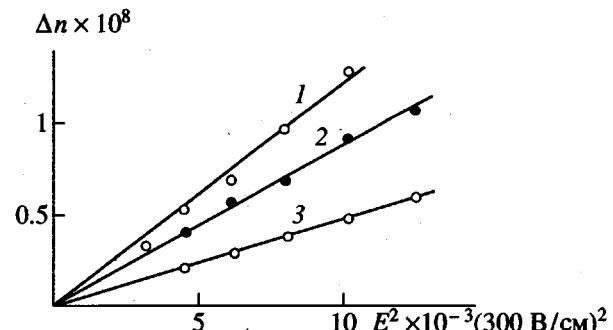


Рис. 2. Зависимости ЭДЛ Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для фракции 1 изученного полимера в ДО. $c \times 10^2 = 2.06$ (1), 0.97 (2) и 0 $\text{г}/\text{см}^3$ (3).

между собой, что согласуется с близостью их молекулярной структуры.

Результаты, полученные методом равновесного ЭДЛ, представлены на рис. 2, на котором изображены зависимости ДЛП Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для фракции 1 полимера в ДО при различных концентрациях растворов c . Видно, что экспериментальные точки соответствуют прямолинейным зависимостям Δn от E^2 , что указывает на выполнение закона Керра в области использованных напряженностей электрического поля. По полученным экспериментальным зависимостям можно рассчитать величину удельной постоянной Керра K_c по соотношению

$$K_c = (\Delta n - \Delta n_0)/cE^2 \quad (2)$$

(Δn и Δn_0 – ЭДЛ раствора и растворителя соответственно).

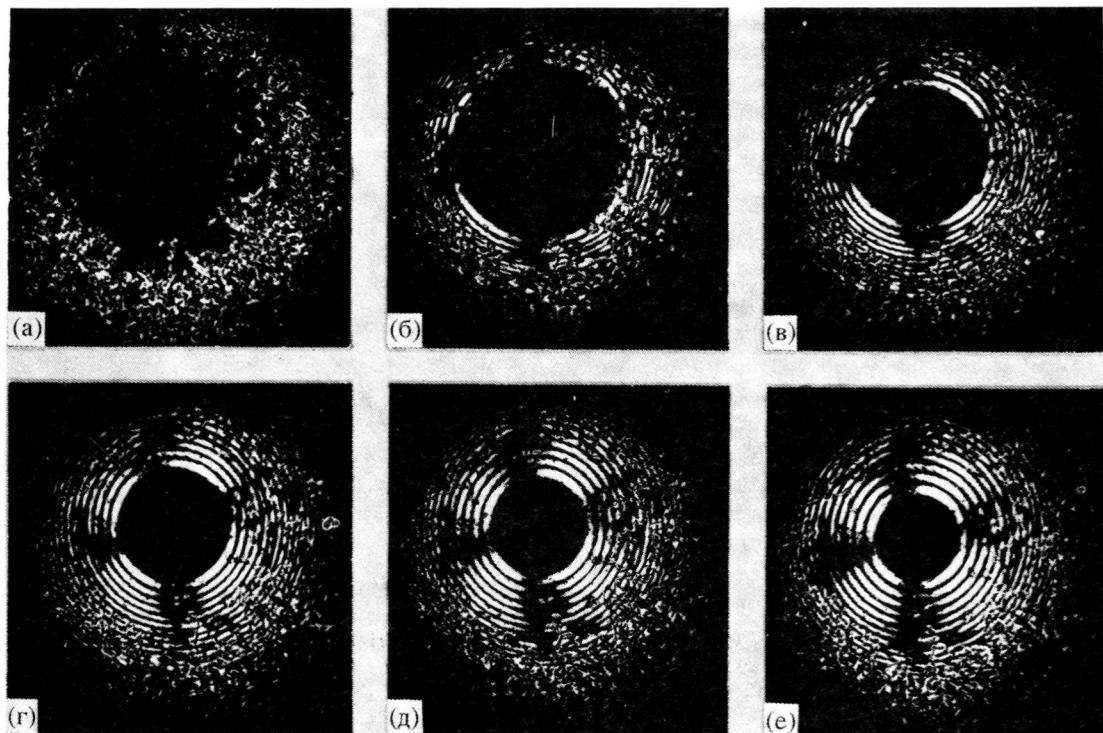


Рис. 3. Поляризационно-микроскопические картины гомеотропно-ориентированных слоев фракции 2 изученного полимера в отсутствие электрического поля (а) и деформированных электрическим полем различной напряженности $E \times 10^{-3} = 1.39$ (б), 2.71 (в), 4.10 (г), 6.11 (д), 8.75 В/см (е). Температура препаратов $\Delta T = 12^\circ\text{C}$.

Полученные таким образом значения K_c при различных концентрациях c близки между собой. Поэтому величину характеристической константы Керра K , определяемую выражением

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

можно получить усреднением значений K_c при разных c . Найденная величина K для изученного полимера оказалась положительной и равной $K = (38 \pm 3) \times 10^{-12} \text{ см}^5 \text{ г}^{-1} (300 \text{ В})^{-2}$.

Значение K для исследованного полимера 1 не-безынтересно сопоставить с величиной константы Керра, полученной ранее [11], для полимера 2, которая также положительна, однако по величине меньше почти на порядок ($K = 4.6 \times 10^{-12} \text{ см}^5 \text{ г}^{-1} (300 \text{ В})^{-2}$), чем значение K для полимера 1.

Сравнивая структуры полимеров 1 и 2 и принимая во внимание то обстоятельство, что их ди-польная архитектура и анизотропные характеристики практически совпадают, различия в величинах K следует приписать изменению длины гибких фрагментов в их основной цепи. Так как оба эти полимера относятся к классу гибкоцепных, а потому переориентация их макромолекул в электрических полях происходит в основном по механизму мелкомасштабного движения [5], решающее значение в формировании их электрооптических характеристик приобретает ориентаци-

онная корреляция между сильнополярными сложноэфирными группировками и оптически анизотропными бифениленовыми мезогенными ядрами полимеров. Очевидно, что эта корреляция существенно ослабляется при увеличении длины гибких фрагментов основной цепи, т.е. при замене групп $(\text{CH}_2)_2$ на $(\text{CH}_2)_6$. Вследствие этого значение константы Керра K для полимера 2 существенно меньше величины K для полимера 1.

Нематическая фаза

На рис. 3 представлены поляризационно-микроскопические картины, полученные при скрещенных поляризаторах в гомеотропно-ориентированных плосковогнутых слоях фракции 2 ($M \approx 1.5 \times 10^3$) исследованного полимера в отсутствие (рис. 3а) и в присутствии (рис. 3б–3е) деформирующего электрического поля различной напряженности. 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; в деформированной части образца виден темный крест, оси которого совпадают с направлениями скрещенных поляризаторов.

По полученным поляризационно-микроскопическим картинам несложно определить величину эффективного ДЛП $\Delta n' = n_e - n_0$ деформированного слоя нематика толщиной Z по соотношению

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

где m – порядковый номер интерференционного кольца. Величину Z можно вычислить исходя из радиуса r интерференционного кольца и кривизны линзы R

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

На рис. 4 изображены зависимости эффективного ДЛП $\Delta n'$ от относительной толщины слоя Z/Z_0 (Z_0 – толщина слоя, соответствующая критической границе) при различных температурах ΔT ($\Delta T = T_{is} - T$, где T – температура препарата, $T_{is} = 162^\circ\text{C}$ – температура изотропизации) для фракции 2 исследованного полимера. Значения $\Delta n'$ возрастают при увеличении толщины слоя, приближаясь в области больших Z к предельной величине $\Delta n = n_e - n_0$, определяющей оптическую анизотропию нематика при соответствующей температуре. Значения Δn можно вычислить с использованием приближенного соотношения, справедливого в области большой толщины препарата

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

Определенные таким образом значения Δn представлены в таблице.

Температурная зависимость величины оптической анизотропии Δn приведена на рис. 5. Она в основном определяется температурными изменениями степени межмолекулярного ориентационного порядка.

Значения Δn при различных ΔT для изученного в настоящей работе полимера 1 практически совпадают с величинами Δn для полимера 2, полученными в работе [3]. Этот факт не является неожиданным. Действительно, мезогенные ядра, определяющие оптические свойства нематиков полимеров 1 и 2, идентичны, а степени их межмолекулярного ориентационного порядка S близки; это приводит к тому, что величины Δn указанных полимеров практически совпадают.

Ориентационные упругие деформации гомеотропно-ориентированных нематических слоев изученного полимера, представленные на рис. 3б–3е, являются деформациями продольного изгиба (bend). Они осуществляются при выполнении условия

$$V_0 = Z_0 E = 2\pi\sqrt{\pi K_3 / |\Delta \epsilon|}, \quad (7)$$

где Z_0 – толщина слоя, соответствующая критической границе в электрическом поле напряженности E ; V_0 – пороговый электрический потенциал деформации; K_3 – упругая константа продольного

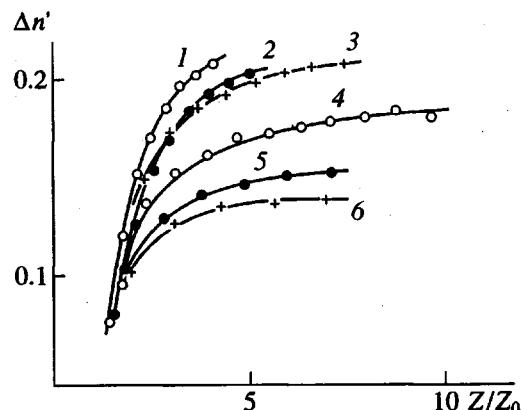


Рис. 4. Зависимость эффективного ДЛП $\Delta n'$ от относительной толщины слоя Z/Z_0 для нематика фракции 2 изученного полимера, деформированного электрическим полем. $\Delta T = 4$ (1), 5.5 (2), 12 (3), 21.5 (4), 29 (5) и 39°C (6).

изгиба; $|\Delta \epsilon| = |\epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}|$ – абсолютное значение диэлектрической анизотропии нематика; $\epsilon_{||}$ и ϵ_{\perp} – диэлектрические проницаемости в направлениях параллельном и перпендикулярном директору соответственно.

Значения порогового потенциала V_0 при различных температурах для фракции 2 представлены в таблице. Те же данные изображены в виде зависимости V_0 от ΔT на рис. 6. Используя соотношение (7) и значения упругой константы K_3 , определенные в работе [12], можно рассчитать диэлектрическую анизотропию нематика изученного полимера, величины которой представлены в таблице и на рис. 6 в виде температурой зависимости $\Delta \epsilon$ от ΔT . Видно, что V_0 и $\Delta \epsilon$ несколько убывают с повышением температуры, что характерно для нематиков в отсутствие дисперсии диэлектрической анизотропии в использованной области частот [13].

Анализируя данные таблицы и рис. 6, прежде всего следует отметить отрицательный знак ди-

Электрооптические характеристики нематической фазы изученного полимера

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Δn	$V_0, \text{В}$	$\Delta \epsilon$
4	0.150	2.30	-0.93
5.5	0.166	-	-
7	-	2.45	-1.00
12	0.195	2.53	-1.17
20	-	2.60	-1.29
21.5	0.225	-	-
28	-	2.34	-1.71
29	0.231	-	-
39	0.246	2.49	-1.57

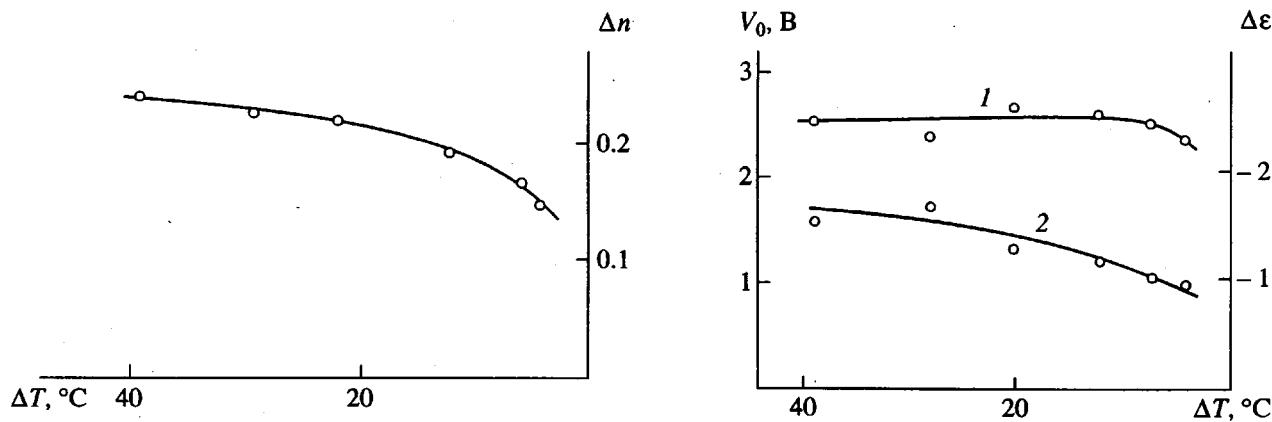


Рис. 5. Температурная зависимость оптической анизотропии Δn для нематика фракции 2 изученного полимера.

электрической анизотропии изученного полимера (константа Керра для него положительна). В рамках известной теории диэлектрических свойств нематиков Майера и Мейера [14] объяснить подобное несовпадение знаков невозможно.

Следует, однако, напомнить, что аналогичная ситуация у низкомолекулярных нематиков встречается достаточно часто [15–17]. Несовпадение знаков K и $\Delta\epsilon$ было также обнаружено нами для недавно изученного полимера 2 [3]. В той же работе было предложено интерпретировать данный факт, учитывая диполь-дипольные взаимодействия в среде нематика, приводящие к корреляции в ориентациях диполей соседних молекул и возникновению ближнего ориентационно-полярного порядка, характерной особенностью которого является преимущественно антипараллельная ориентация продольных составляющих дипольных моментов соседних молекул.

В этом случае выражение для диэлектрической анизотропии нематика может быть представлено в виде [18–20]

$$\frac{\Delta\epsilon}{4\pi N_A PQ} = \Delta\alpha S + \frac{Q\mu^2}{3kT} \times \left[g_{\parallel} - g_{\perp} + (2g_{\parallel} + g_{\perp}) \frac{3\cos^2\beta - 1}{2} S \right] \quad (8)$$

$$g_{\parallel} = 1 + \left\langle \sum_{j \neq i} \mu_{\parallel}^i \mu_{\parallel}^j \right\rangle / \left\langle \mu_{\parallel}^i \right\rangle;$$

$$g_{\perp} = 1 + \left\langle \sum_{j \neq i} \mu_{\perp}^i \mu_{\perp}^j \right\rangle / \left\langle \mu_{\perp}^i \right\rangle,$$

где $\Delta\alpha$ – анизотропия поляризуемости молекулы; μ – ее дипольный момент; β – угол наклона

дипольного момента по отношению к геометрической оси молекулы; P и Q – множители внутреннего поля; g_{\parallel} и g_{\perp} – параметры, учитывающие влияние диполь-дипольной корреляции в направлениях, параллельном и нормальном директору;

μ_{\parallel}^i и μ_{\perp}^i – компоненты дипольного момента i -й молекулы, параллельные и перпендикулярные директору. Когда речь идет о полимерном нематике, все названные выше величины следует отнести к мезогенным ядрам полимера.

При отсутствии диполь-дипольной корреляции $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1$ и соотношения (8) переходят в известное выражение Майера–Мейера для $\Delta\epsilon$ [14]. В случае преимущественно антипараллельной корреляции ($g_{\parallel} - g_{\perp} < 0$ и дипольный член в соотношении (8), а с ним и $\Delta\epsilon$, может стать отрицательным даже при угле $\beta < 54^\circ$ (т.е. тогда, когда знак K заведомо положителен). Этим можно объяснить различие в знаках K и $\Delta\epsilon$ для полимеров 1 и 2.

Сравнивая результаты, полученные для полимеров 1 и 2, нетрудно заметить, что абсолютное значение отрицательной диэлектрической анизотропии для нематика полимера 1 в ~ 1.5 раза меньше, чем для полимера 2. Этот результат разумно коррелирует с их структурой и данными, полученными для указанных полимеров в растворах. Действительно, оптически анизотропные мезогенные ядра и дипольные группировки полимеров 1 и 2 идентичны, поэтому разумно предположить, что корреляционные факторы g_{\parallel} и g_{\perp} , входящие в соотношение (8), для этих полимеров также близки. То обстоятельство, что положительная константа Керра K полимера 1 существенно больше, чем для полимера 2, означает, что угол β для полимера 1 меньше, чем β для полимера 2. В таком случае отрицательный вклад, вносимый в величину $\Delta\epsilon$ (соотношение (8)) дипольным членом, для полимера 1 меньше, чем для полиме-

ра 2, а потому абсолютное значение отрицательной $\Delta\epsilon$ нематика полимера 2 больше, чем полимера 1.

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. Цветков Н.В., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Центель Р. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38 (в печати).
4. Reck W., Ringsdorf H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 4. P. 291.
5. Tsvetkov V.N. Rigid-chain Polymers. New York; London: Consultants Bureau, Plenum, 1989.
6. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
7. Tsvetkov V.N., Lezov A.V., Tsvetkov N.V., Andreeva L.N. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 10. P. 1103.
8. Цветков Н.В., Диденко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1640.
9. Цветков В.Н., Цветков Н.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 9. С. 900.
10. Цветков В.Н., Цветков Н.В., Андреева Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 227.
11. Цветков В.Н., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Цветков Н.В., Скороходов С.С., Зуев В.В., Центель Р., Поташ Х. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 983.
12. Филиппов А.П., Андреева Л.Н., Цветков В.Н., Скороходов С.С. // Тез. докл. III Всерос. симпоз. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка, 1995. С. 98.
13. Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V., Andreeva L.N., Bilibin A.Yu., Skorokhodov S.S. // Eur. Polym. J. 1993. V. 29. № 7. P. 1003.
14. Maier W., Meier G. // Naturforsch. 1961. B. 16. № 2. S. 262.
15. Цветков В.Н., Маринин В.А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1948. Т. 18. № 7. С. 641.
16. Рюмцев Е.И., Ковшик А.П., Бреганов М.Н., Адоменас П.В., Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 6. С. 1426.
17. Рюмцев Е.И., Ковшик А.П., Болотин Б.М., Анисимова Т.Н., Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 3. С. 665.
18. Madusudana N.V., Chandrasekhar S. // Pramana Suppl. 1975. V. 1. P. 57.
19. Chandrasekhar S. Liquid Crystals. London: Cambridge Univ. Press. 1977.
20. Dunmur D.A., Miller W.H. // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 60. P. 281.

Electrooptical Properties of a Mesogenic Polymer of Combined Structure in Dilute Solutions and a Nematic Phase

N. V. Tsvetkov*, V. N. Tsvetkov**, and S. S. Skorokhodov**

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

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

Abstract—Optical, electrooptical, and dielectric properties of a mesogenic polymer of combined structure were examined in dilute solutions and a nematic phase by means of flow birefringence, equilibrium electrical birefringence, and orientational elastic deformations in electric fields. The effect of the length of the flexible spacers in the main chain on the electrooptical and dielectric characteristics of solutions and a nematic phase of the studied polymer is discussed. The results obtained are compared with those reported previously for the polymers of similar structure.