

УДК 541.64:539(2+3)

УПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ КОМБИНИРОВАННОГО ПОЛИМЕРНОГО НЕМАТИКА, СОДЕРЖАЩЕГО БИМЕТИЛЕНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ¹

© 1996 г. Л. Н. Андреева*, А. П. Филиппов*, В. Н. Цветков*, В. В. Зуев*,
С. С. Скороходов*, Р. Zentel**

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

** Institut für Organische Chemie, Jochanes Gutenberg Universität
Becherweg 18–20, D–500, Mainz, Germany

Поступила в редакцию 09.10.95 г.

Изучены температуры фазовых переходов и ориентационные упругие деформации в магнитном поле термотропно мезогенного "комбинированного" ароматического полиэфира с мезогенными группами в основной и в боковых цепях. Показано, что в области ММ от 880 до 26 500 двойное лучепреломление полностью ориентированного нематика и соответственно степень его ориентационного порядка не зависят от ММ. Константы упругости продольного изгиба K_3 также не зависят от степени полимеризации. Полученные экспериментальные данные сравниваются с результатами исследований, выполненных ранее для "комбинированного" ароматического полиэфира, гибкий алкиленовый фрагмент в основной цепи которого втрое длиннее, чем у исследованного в данной работе.

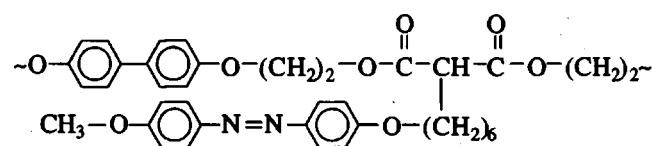
При исследовании равновесных и динамических свойств нематических жидкких кристаллов эффективным оказывается изучение упругих деформаций однородно ориентированных слоев нематиков во внешних магнитном или электрическом полях [1–5]. В работе [6–11] указанные методы были использованы для исследования полимерных термотропных нематиков. Были изучены линейные ароматические полиэфиры (АПЭ) с мезогенными ядрами, разделенными различными по строению и длине гибкими фрагментами [6–8], а также гребнеобразные "комбинированные" полимеры (ГКП-66 и ГКП-26) с мезогенными ядрами как в основной, так и в боковых цепях [9–11]. Было показано [9], что как для линейных, так и для "комбинированных" полимеров параметр порядка S и модуль упругости продольного изгиба K_3 не зависят от ММ, хотя изучавшиеся фракции ГКП-66 охватывают широкий интервал ММ от мономера до гауссовых цепей. Значения K_3 для исследованных высокомолекулярных жидкких кристаллов совпадают по порядку величины с известными из литературы величинами констант упругости продольного изгиба для низкомолекулярных нематиков [4, 12–14].

Полученные в работах [6–9] результаты позволили сделать вывод, что силы ориентационного межмолекулярного взаимодействия в полимерных нематиках в значительной степени связа-

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

ны с размерами их мезогенного ядра и практически не зависят от длины макромолекулы. Это обстоятельство сближает равновесные деформационно-упругие свойства полимерных и низкомолекулярных жидкких кристаллов. Влияние длины макромолекулярной цепи проявляется в динамике процессов ориентации полимерных нематиков под действием внешних полей.

В настоящей работе изучены температуры фазовых переходов и ориентационные упругие деформации в магнитном поле гребнеобразного "комбинированного" полиэфира ГКП-26



Характеристики, полученные для мезофазы этого полимера, сопоставлены с соответствующими величинами для изученного ранее полимера ГКП-66 [9], гибкий алкиленовый фрагмент в основной цепи которого значительно длиннее, чем у ГКП-26 (группы $(\text{CH}_2)_6$ вместо групп $(\text{CH}_2)_2$).

Синтез полимера и результаты термодинамических исследований и рентгеноструктурного анализа мезофаз описаны в работах [15, 16], а электрооптические характеристики полимера в растворе и в мезофазе в работе [11]. Исходный образец ГКП-26 был расфракционирован методом дробного осаждения этанолом из хлороформа. Результаты исследований молекулярно-гид-

Характеристические вязкости $[\eta]$, молекулярные массы M и температуры фазовых переходов для фракций ГКП-26

Фракция, №	$[\eta]$, дл/г	$\dot{M}_{D\eta}$	T_m , °C	T_{sn} , °C	T_0 , °C
1	0.15	26500	131	157	174.5
2	0.125	15200	124	145	169.5
3*	0.10	4000	109	129	163
4	0.092	3900	103	122	162
5	0.105	3700	112	129	167
6	0.076	880	70	80	118.5
7	0.091	2400**	90	119	161
8	0.085	1770**	81	98	144

* Нефракционированный образец.

** Определены по значениям характеристической вязкости $[\eta]$ в хлороформе по соотношению $[\eta] = 0.0164M^{0.22}$ [17].

родинамических характеристик полученных фракций в разбавленных растворах приведены в работе [17]. Молекулярные массы M исследованных фракций по данным работы [17] представлены в таблице.

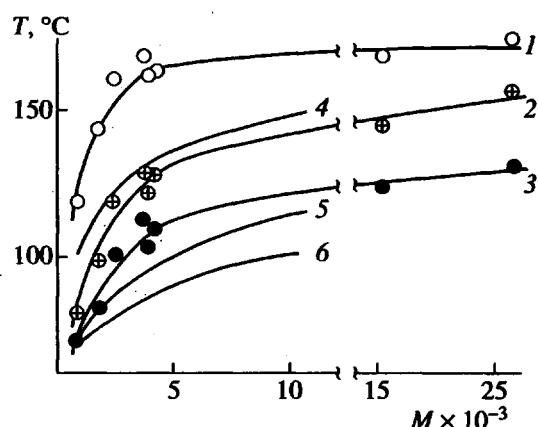


Рис. 1. Температуры фазовых переходов нематик–изотропный расплав T_0 (1, 4), смектик–нематик T_{sn} (2, 5) и кристалл–смектик T_m (3, 6) в зависимости от ММ для ГКП-26 (1–3) и ГКП-66 (4–6) [9].

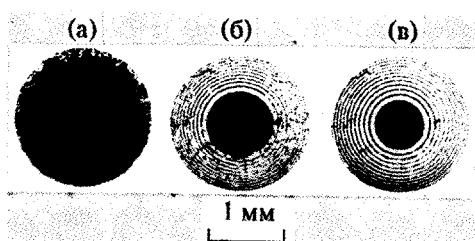


Рис. 2. Поляризационно-микроскопические картины гомеотропного слоя фракции 3 ГКП-26 недеформированного (а) и деформированного магнитным полем $H = 13000$ (б) и 25000 Э (в).

В таблице приведены также температуры фазовых переходов кристалл–смектик T_m , смектик–нематик T_{sn} и нематик–изотропный расплав T_0 , определенные нами поляризационно-микроскопическим методом. При этих измерениях полезным оказывается изучение воздействия магнитного поля на препарат в зависимости от температуры [9].

На рис. 1 для ГКП-26 представлены зависимости температур фазовых переходов от ММ вместе с соответствующими данными для ГКП-66 [9]. В области малых M температуры T_m , T_{sn} и T_0 быстро возрастают с увеличением длины макромолекул. Для высокомолекулярных фракций эти температуры изменяются незначительно при повышении M . Видно, что при равных ММ значения T_m , T_{sn} и T_0 для ГКП-26 заметно превосходят соответствующие температуры для ГКП-66. Как и следовало ожидать, уменьшение длины гибкого фрагмента в основной цепи приводит к увеличению температур фазовых переходов.

Можно заметить, что при повышении M от 880 до 26500, т.е. практически от мономера до размеров цепи, соответствующих гауссовой области, температурный интервал существования нематической мезофазы ГКП-26 сужается, а область существования более упорядоченных смектических фаз при этом несколько расширяется. Аналогичная зависимость наблюдалась нами ранее для ГКП-66 [9].

Применяемая экспериментальная методика детально описана в работах [6, 7, 9]. Поляризационно-микроскопические картины плосковогнутых слоев полимерного нематика при скрещенных поляризаторах приведены на рис. 2. Однородно ориентированная гомеотропная текстура (директор нематика нормален к поверхности подложки), которую получали в результате специальной обработки поверхностей стекол [9], распространяется в образце до слоев толщиной 0.005 см (рис. 2а).

Деформации, возникающие под действием магнитного поля, имеют пороговый характер. На рис. 2б и 2в хорошо видна критическая граница — окружность радиуса r_c , отделяющая недеформированную гомеотропную область от деформированной. Увеличение напряженности магнитного поля H приводит к смещению критической границы в сторону более тонких слоев (уменьшается критическая толщина z_c) (рис. 2б и 2в). Значение z_c легко определяется из соотношения $z_c = r_c^2/2R$, где R — радиус кривизны линзы.

Длительность процесса переориентации исследованного полимерного нематика под действием магнитного поля заметно превосходит соответствующие времена для низкомолекулярных нематиков [12–14]. При этом скорость ориента-

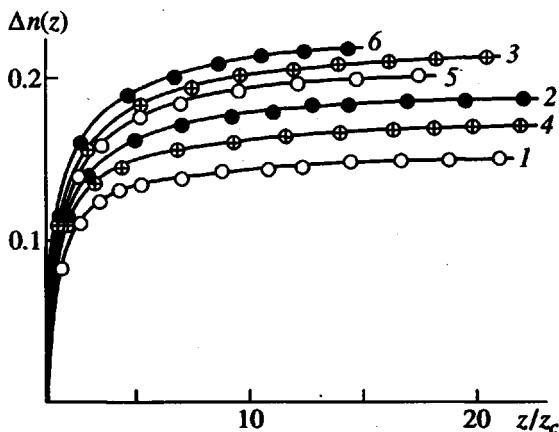


Рис. 3. Зависимости эффективного двойного лучепреломления $\Delta n(z)$ от относительной толщины слоя z/z_c для фракций 8 (1–3) и 3 (4–6) при $\Delta T = -2$ (1), -9 (2), -20 (3), -4 (4), -16 (5) и -27°C (6).

ции зависит как от температуры препарата T , так и от ММ образца. Для высокомолекулярных фракций ГКП-26 длительность процесса переориентации после включения магнитного поля может достигать нескольких минут в слоях толщиной 0.003 см. Представленные в данной работе результаты относятся только к такому состоянию системы, когда переориентация под действием магнитного поля полностью завершена.

На рис. 3 приведены зависимости эффективного двойного лучепреломления $\Delta n(z) = n_e(z) - n_0$ от относительной толщины слоя z/z_c для одной из фракций ГКП-26 при различных температурах. Значения $\Delta n(z)$ определены по соотношению

$$\Delta n(z) = n_e(z) - n_0 = m\lambda/z, \quad (1)$$

где m – порядок темного интерференционного кольца в деформированной части препарата (рис. 2), z – толщина слоя, соответствующая этому кольцу и $\lambda = 546$ нм – длина волны света. С уменьшением толщины слоя величина $\Delta n(z)$ также уменьшается, что отражает неполную переориентацию директора в тонких слоях. Предельное значение эффективного двойного лучепреломления $\Delta n(z)$, достигаемое в области большой толщины слоя z/z_c , дает величину оптической анизотропии нематика – двойное лучепреломление полностью ориентированного нематика $\Delta n = n_e - n_0$.

На рис. 4 значения оптической анизотропии Δn , полученные для фракций ГКП-26, представлены (точками) в зависимости от относительной температуры $\Delta T = T - T_0$. Здесь же по данным работы [9] точками показаны значения Δn для ГКП-66. Из приведенных данных видно, что величина Δn не зависит от ММ полимера: точки, соответствующие разным фракциям ГКП-26, группируются вокруг общей зависимости Δn от ΔT .

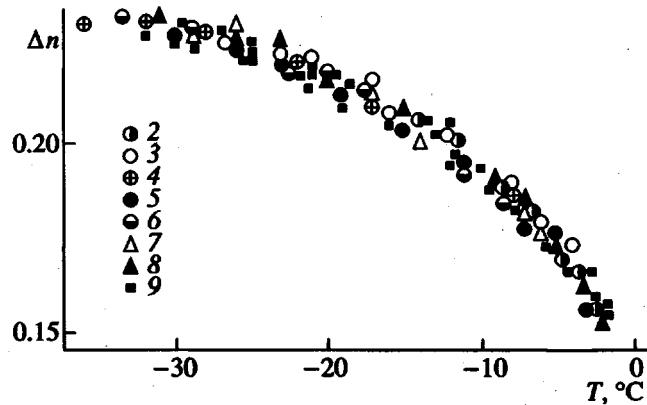


Рис. 4. Температурные зависимости оптической анизотропии Δn и параметра порядка S (в произвольном масштабе) для ГКП-26 (2–8) и для ГКП-66 (9). Номера точек для ГКП-26 соответствуют номерам фракций в таблице. Значения Δn для ГКП-66 приведены по данным работы [9].

Сопоставление экспериментальных данных для ГКП-26 и ГКП-66 (рис. 4) показывает, что при заданной температуре ΔT значения оптической анизотропии Δn для них в пределах погрешности совпадают. Этот результат согласуется с данными, полученными для этих же полимеров методом упругих деформаций в электрическом поле [10, 11].

Молекулярные цепи полимеров ГКП-66 и ГКП-26 различаются содержанием алкиленовой компоненты, массовая доля которой в повторяющемся звене для первого полимера $W_1 = 0.33$, для второго $W_2 = 0.21$. Учитывая, что алкиленовая компонента оптически менее анизотропна, чем остальная (в основном ароматическая) часть звена, можно было ожидать, что величина Δn для ГКП-26 будет несколько превосходить величину Δn для ГКП-66. Однако, используя данные работы [18] (в которой определялись значения Δn для гомологического ряда нематиков, отличающихся длиной алкиленовых участков цепи), можно показать, что ожидаемое различие в величинах Δn для ГКП-26 и ГКП-66 может лежать в области 5–7%, что (согласно рис. 4) практически соответствует погрешности эксперимента.

Как известно [19], оптическая анизотропия нематика может служить характеристикой степени его ориентационного порядка S , если использовать соотношение

$$S = \Delta R_n / \Delta R_c, \quad (2)$$

где ΔR_n и ΔR_c – анизотропии мольной рефракции вещества в нематической и кристаллической фазах соответственно. Если ограничиться характеристикой температурной зависимости S , можно

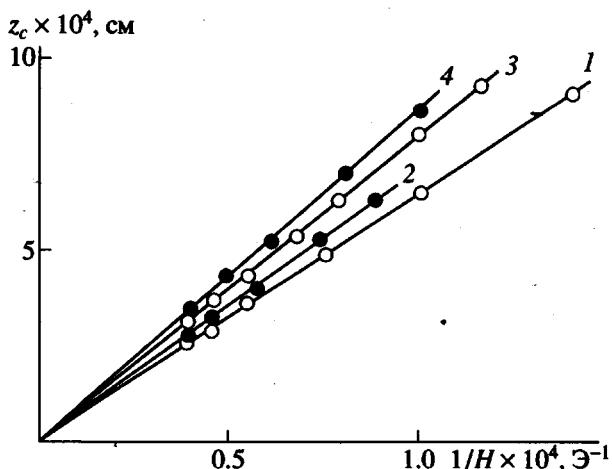


Рис. 5. Зависимость критической толщины z_c от обратной напряженности магнитного поля $1/H$ для фракции 3 ГКП-26 при $\Delta T = -4$ (1), -8 (2), -17 (3) и -27°C (4).

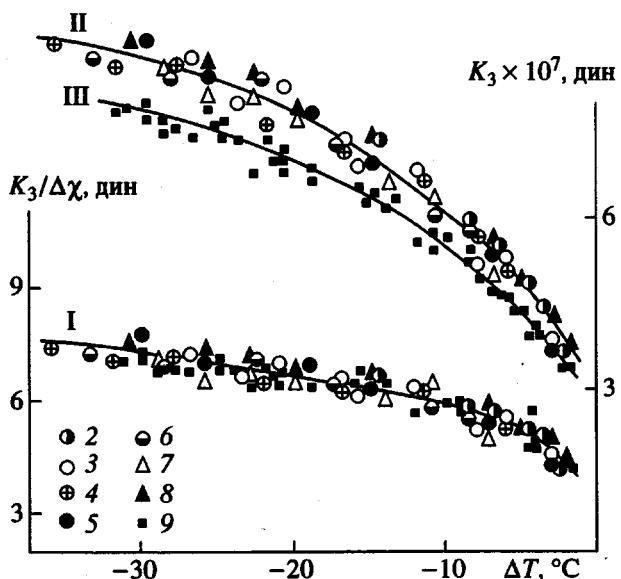


Рис. 6. Температурные зависимости величин $K_3/\Delta\chi$ (I) для ГКП-26 (2-8) и ГКП-66 (9) и констант упругости K_3 (II и III) для ГКП-26 (II) и ГКП-66 (III). Номера точек для ГКП-26 соответствуют номерам фракций в таблице. Значения $K_3/\Delta\chi$ и K_3 для ГКП-66 приведены по данным работы [9].

применить более простое уравнение пропорциональности [12]

$$\Delta n \sim \rho^{1/2} S \quad (3)$$

и пренебречь изменением плотности ρ в температурной области существования нематической фазы. При этих условиях кривая рис. 4 может иллюстрировать температурную зависимость параметра S как для полимера ГКП-26, так и для

полимера ГКП-66, а сами значения S при одной и той же температуре ΔT для двух этих полимеров можно считать практически совпадающими.

На рис. 5 значения критической толщины z_c отложены в зависимости от обратных величин напряженности приложенного магнитного поля $1/H$. При данной относительной температуре ΔT экспериментальные точки ложатся на одну прямую, проходящую через начало координат. Этот факт свидетельствует о выполнимости для исследованного высокомолекулярного нематика соотношения Фредерикса

$$z_c H_c = \pi (K_3 / \Delta\chi)^{1/2}, \quad (4)$$

где H_c – напряженность магнитного поля, соответствующего критической толщине слоя z_c , $\Delta\chi$ – диамагнитная анизотропия единицы объема нематика. Наклон каждой прямой определяет величину $z_c H_c$ и соответственно величину отношения $K_3 / \Delta\chi$, а изменение этого наклона отражает изменение $K_3 / \Delta\chi$ с температурой. Полученные таким образом значения $K_3 / \Delta\chi$ показаны точками на рис. 6 в зависимости от температуры ΔT . Здесь же приведены (точками) значения $K_3 / \Delta\chi$ для фракций ГКП-66 в работе [9].

Из данных рис. 6 следует, что температурные зависимости $K_3 / \Delta\chi$ для фракций полимеров ГКП-26 и ГКП-66 в пределах погрешности измерений могут быть представлены одной кривой и, следовательно, при равных температурах ΔT значения $K_3 / \Delta\chi$ для этих двух полимеров практически совпадают. Однако из этого не следует совпадение для них величин K_3 , поскольку при одинаковых температурах и равенстве степеней порядка S (проявленном на рис. 4) диамагнитные анизотропии $\Delta\chi$ нематиков должны быть пропорциональны массовым долям содержащегося в них ароматического компонента [20].

Используя структурные формулы повторяющегося звена полимеров ГКП-26 и ГКП-66, можно убедиться, что отношение массовых долей содержащейся в них ароматики составляет $0.47/0.40 = 1.175$. Следовательно, при равных ΔT величина K_3 для ГКП-26 на 17.5% больше величины K_3 для ГКП-66, учитывая, что плотности этих полимеров практически совпадают ($\rho \sim 1.26 \text{ г}/\text{см}^3$).

С учетом сказанного выше и с использованием значений K_3 для ГКП-66, полученных в работе [9], на рис. 6 кривыми II и III представлены температурные зависимости K_3 для двух сравниваемых полимеров.

Исследования конформационных характеристик в разбавленных растворах [17] показали, что равновесная жесткость молекул ГКП-26 несколько превосходит жесткость молекул ГКП-66. Можно ли считать обнаруженное нами симметричное изменение равновесной жесткости молекуллярной цепи в растворе и константы ориентаци-

онной упругости K_3 в мезофазе полимера общим явлением — покажут дальнейшие исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fredericksz V.K., Zolina V.V.* // *Z. für Kristallogr.* 1931. *B. 79*. № 1–4. S. 255.
2. *Fredericksz V.K., Tsvetkov V.N.* // *Phys. Z. Soviet.* 1934. *B. 6*. № 5. S. 490.
3. *Fredericksz V.K., Tsvetkov V.N.* // *Acta phys.-chim. URSS.* 1935. *V. 3*. № 6. P. 879, 895.
4. *Tsvetkov V.N.* // *Acta phys.-chim. URSS.* 1937. *V. 6*. № 6. P. 865.
5. *Цветков В.Н., Цветков Н.В., Андреева Л.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 1993. *Т. 35*. № 2. С. 227.
6. *Цветков В.Н., Коломиец И.П., Степченков А.С., Алисов С.И., Билибин А.Ю., Скороходов С.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 1989. *Т. 31*. № 4. С. 700.
7. *Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Смирнова Г.С., Скороходов С.С., Билибин А.Ю.* // *Высокомолек. соед. А.* 1992. *Т. 34*. № 4. С. 104.
8. *Цветков В.Н., Цветков Н.В., Андреева Л.Н., Билибин А.Ю., Скороходов С.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 1993. *Т. 35*. № 3. С. 292.
9. *Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Центель Р., Потки Х.* // *Высокомолек. соед. А.* 1994. *Т. 36*. № 7. С. 1137.
10. *Цветков Н.В., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Центель Р.* // *Высокомолек. соед. А.* (в печати).
11. *Цветков Н.В., Цветков В.Н., Скороходов С.С.* // *Высокомолек. соед. А.* 1996. *Т. 38*. № 6. С. 1032.
12. *Де Же В.* *Физические свойства жидкокристаллических веществ.* М.: Мир, 1982.
13. *Блинов Л.М.* *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов.* М.: Наука, 1978.
14. *Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В.* *Жидкокристаллические материалы.* М.: Химия, 1989.
15. *Reck B., Ringsdorf H.* // *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* 1985. *V. 6*. № 5. P. 291.
16. *Diele S., Naumann M., Kushel F., Reck B., Ringsdorf H.* // *Liq. Cryst.* 1990. *V. 7*. № 5. P. 721.
17. *Цветков В.Н., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Зуев В.В., Скороходов С.С., Центель Р.* // *Высокомолек. соед. А.* (в печати).
18. *Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V., Didenko S.A., Zuev V.V.* // *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* 1995. *V. 265*. P. 341.
19. *Tsvetkov V.N.* // *Acta phys.-chim. URSS.* 1942. *V. 16*. № 3. P. 132.
20. *Цветков В.Н., Сосновский А.Н.* // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* 1943. *Т. 19*. № 9/10. С. 353.

Elastic Deformations of a Combined Polymer Nematic Containing Bimethylene Fragments in the Main Chain

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

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

** *Institut für Organische Chemie, Jochanes Gutenberg Universität
Becherweg 18-20, D-500, Mainz, Germany*

Abstract—Phase transition temperatures and orientational elastic deformations in a magnetic field were studied for a thermotropic mesogenic aromatic polyester of combined structure containing mesogenic groups both in the main chain and the side chains. In the range of molecular masses from 880 to 26500, the birefringence of completely oriented nematic and, correspondingly, the degree of its orientational ordering are independent of the molecular mass. The longitudinal bend elastic constant K_3 is also independent of the degree of polymerization. The experimental results obtained are compared with the results reported previously for a combined aromatic polyester, in which the flexible alkylene spacer in the main chain was three times shorter than that in the polymer examined in this study.