

УДК 541.64.539.3:537.6

УПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА¹

© 1997 г. Л. Н. Андреева*, А. П. Филиппов*, Е. Б. Барматов**,
В. П. Шибаев**, В. Н. Цветков*

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

** Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 28.02.96 г.
Принята в печать 17.07.96 г.

С использованием метода переходов Фредерикса исследованы упругие деформации в магнитном поле однородно ориентированных слоев термотропного полимерного гребнеобразного нематика. Исследован нефракционированный образец с $M_w = 5.2 \times 10^4$. Определены температурные зависимости оптической анизотропии и констант упругости продольного и поперечного изгибов. Значения констант упругости продольного и поперечного изгибов получены из независимых исследований гомеотропных и планарных текстур соответственно. При изменении относительной температуры $\Delta T = T - T_0$ от -1 до -65°C значения оптической анизотропии и соответственно параметр порядка увеличиваются практически в 2 раза. Константы упругости по порядку величины совпадают с таковыми для исследованных ранее низкомолекулярных и высокомолекулярных нематиков. Обнаружено, что в исследованной области температур константы упругости поперечного изгиба несколько больше, чем константы упругости продольного изгиба.

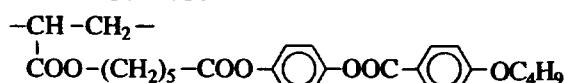
ВВЕДЕНИЕ

Изучению поведения полимерных нематиков в массе во внешних магнитных полях посвящен ряд работ [1–6], опубликованных в последнее время, в том числе и авторами настоящей статьи [1–4]. С использованием метода переходов Фредерикса [7, 8] были исследованы как линейные ароматические полизэфиры (АПЭ), в которых мезогенные ядра разделены гибкими диэтиленгликоловыми [1] или силоксановыми [2] спейсерами, так и комбинированные АПЭ с мезогенными группами в основной и в боковых цепях [3, 4]. Для указанных полимерных нематиков были определены температурные зависимости ДЛП Δn и константы упругости продольного изгиба K_3 .

Ранее показано [1–4], что константы K_3 по порядку величины совпадают со значениями K_3 , получаемыми обычно для низкомолекулярных термотропных нематиков [9, 10], ДЛП и константы упругости продольного изгиба не зависят от длины молекулярной цепи.

В настоящей работе с использованием метода пороговых переходов Фредерикса изучены упругие деформации в магнитном поле в массе гребне-

образного полимерного нематика, имеющего следующую структуру:



Мезогенные группы, расположенные в боковом радикале, отделены от основной цепи гибким спейсером, что способствует образованию полимером ЖК-фазы [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимера описан в работе [12].

Исследования проводили на нефракционированном образце с характеристической вязкостью $[\eta] = 0.065 \text{ дL/g}$ (растворитель диоксан) и значениями $M_w = 5.2 \times 10^4$ и параметра полидисперсности $M_w/M_n = 2.0$, определенными методом ГПХ на приборе “Waters-402”.

Температуру фазовых переходов определяли с применением методов поляризационной микроскопии и ДСК. Полимер переходит в ЖК-состояние при $T_g = 42^\circ\text{C}$ и плавится в изотропную фазу при $T_i = 127^\circ\text{C}$. В интервале 127 – 65°C полимер находится в устойчивом нематическом состоянии. Температурная область перехода изотропный расплав–нематик довольно узка и составляет всего 0.2°C , несмотря на значительную полидисперсность образца.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33863 и 96-03-33820).

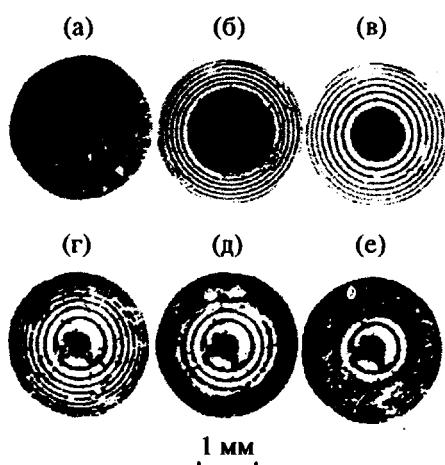


Рис. 1. Поляризационно-микроскопические картины гомеотропного (а–в) и планарного (г–е) слоев исследованного полимерного жидкого кристалла в отсутствие (а, г) и в присутствии деформирующего магнитного поля $H = 8.1$ (б, д) и 16 кЭ (в, е). Снимки получены при относительной температуре образца $\Delta T = T - T_0 = -12^\circ\text{C}$.

Примененная в настоящей работе методика исследования упругих деформаций полимерных нематиков подробно описана в работе [1].

Поляризационно-микроскопические исследования показали, что для данного полимера более предпочтительной текстурой плосковогнутого слоя является планарная (директор нематика параллелен плоскости подложки). Несмотря на это для изучаемого полимерного нематика удалось также получить однородную гомеотропную ориентацию (директор перпендикулярен к плоскости подложки). Этому способствовало длительное проплавление подложек в концентрированной серной кислоте с последующим промыванием дистиллированной водой. Планарную текстуру получали обычным способом, натирая поверхности стекол тканью. Для полимера, исследованного в данной работе, ориентированные подложкой однородные планарные и гомеотропные текстуры удалось получить в слоях толщиной до 100 мкм.

В эксперименте использовали кварцевые плоские стекла и плосковогнутые линзы с радиусами кривизны R , равными 1.6 и 2.0 см. Измерения проводили в магнитном поле напряженностью до 25 кЭ, направленном перпендикулярно направлению директора. Температуру препарата T , помещенного в специальную печь, регулировали с точностью до 0.5°C .

На рис. 1 приведены поляризационно-микроскопические картины гомеотропной (а–в) и планарной (г–е) текстур в отсутствие поля (а, г) и в присутствии деформирующего поля в скрещенных поляризаторах (б, в, д, е). Деформации, возникающие в полимерном нематике под действием маг-

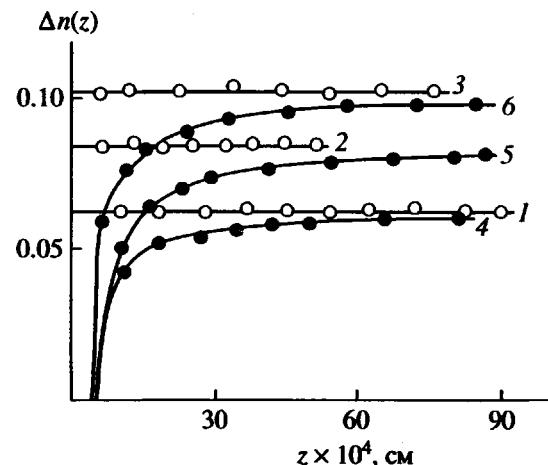


Рис. 2. Величина эффективного ДЛП $\Delta n(z)$ в зависимости от толщины слоя z исследованного полимерного нематика для недеформированной планарной ($\Delta T = -5.5^\circ\text{C}$ (1), -17.5°C (2) и -44°C (3)) и деформированной магнитным полем $H = 16$ (4, 6) и 25 кЭ (5) гомеотропной текстур ($\Delta T = -5.5$ (4), -16 (5) и -41°C (6)).

нитного поля, носят четко выраженный пороговый характер: критическая граница отделяет деформированную часть препарата от недеформированной. В случае планарной текстуры в недеформированной части сохраняются интерференционные кольца, а в деформированной части кольца исчезают, и она имеет достаточно однородную освещенность. Для гомеотропного слоя интерференционные кольца наблюдаются в деформированной части препарата. При увеличении напряженности магнитного поля радиус критической границы r_k и соответственно критическая толщина $z_k = r_k^2/2R$ уменьшаются.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, длительность процессов переориентации полимерных нематиков под действием внешних полей весьма велика [1–3, 5]. Это обстоятельство учитывалось при проведении экспериментов, и все обсуждаемые ниже количественные результаты относятся к равновесному состоянию системы, когда процессы переориентации под действием магнитного поля полностью завершены.

Используя поляризационно-микроскопические картины (рис. 1), можно определить значения модулей поперечного изгиба K_1 (из деформации планарных слоев) и продольного изгиба K_3 (из деформации гомеотропных слоев), а также величину ДЛП нематика $\Delta n = n_e - n_0$ – разность двух главных показателей преломления мезофазы, характеризующую степень ее ориентационного порядка [13].

На рис. 2 представлены зависимости эффективного ДЛП $\Delta n(z) = m\lambda/z$ (m – номер интерфе-

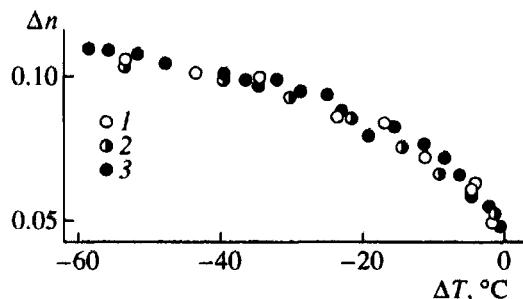


Рис. 3. Температурные зависимости двойного лучепреломления Δn , полученные для недеформированных (1) и для "подправленных" сильным магнитным полем $H = 25$ кЭ планарных текстур (2) и для деформированных гомеотропных слоев (3).

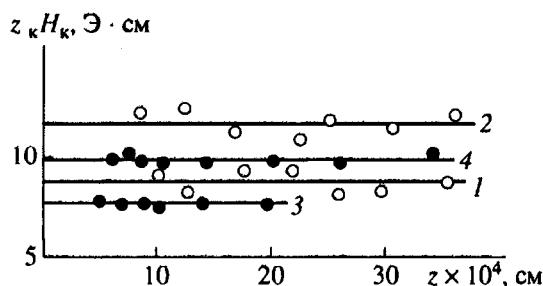


Рис. 4. Зависимость величины $z_k H_k$ от толщины слоя z при деформации поперечного ($\Delta T = -2$ (1) и -44°C (2)) и продольного ($\Delta T = -2.5$ (3) и -25.5°C (4)) изгибов.

ренционного кольца, отсчитываемого от центра препарата и $\lambda = 546$ нм) от толщины слоя z , полученные для спонтанно ориентированной планарной текстуры (прямые 1–3) и для деформированной сильным магнитным полем гомеотропной текстуры (кривые 4–6). В случае спонтанной планарной ориентации величина $\Delta n(z)$ не зависит от z . Данный факт указывает на то, что спонтанная однородная планарная ориентация распространяется до слоев толщиной 100 мкм. Среднее значение $\Delta n(z)$ определяет величину ДЛП нематика Δn при данной температуре T .

На рис. 3 рассматриваемые значения Δn показаны в зависимости от относительной температуры $\Delta T = T - T_0$. На этом же графике приведены значения Δn , полученные для планарной текстуры, "подправленной" длительным воздействием (до десятков минут) сильного магнитного поля, направленного параллельно директору нематика. Видно, что воздействие поля не приводит к изменению величины Δn , что может свидетельствовать о хорошем качестве спонтанной планарной ориентации и о достаточно хорошем сцеплении поверхности слоя нематика со стеклянной подложкой.

Для деформированных гомеотропных слоев эффективное ДЛП $\Delta n(z)$ уменьшается при умень-

шении z (рис. 2), что обусловлено неполной переориентацией директора в тонких слоях. Предельное значение $\Delta n(z)$ в области большой толщины слоя дает величину ДЛП Δn полностью ориентированного нематика при данной температуре. Для нахождения Δn по экспериментальным значениям $\Delta n(z)$ в области больших z полезна приближенная формула

$$\Delta n(z)/\Delta n = 1 - 2z_k/\pi z.$$

Определенные таким образом значения Δn также приведены на рис. 3. Видно, что экспериментальные значения Δn , полученные при исследовании как планарной (недеформированной), так и гомеотропной (деформированной) текстур в пределах погрешности ложатся на одну кривую зависимости от ΔT . Это означает, что макроскопическая характеристика ориентации Δn может быть определена как из спонтанной планарной текстуры данного полимерного нематика, так и из его деформированной достаточно сильным полем ($H > 10$ кЭ) гомеотропной текстуры.

Полученные абсолютные значения Δn существенно меньше, чем соответствующие величины для исследованных ранее полимерных нематиков [1–4]. Это естественно, поскольку мезогенные ядра последних состоят из оптически более анизотропных групп. Найденные значения Δn находятся в хорошем соответствии с данными для низкомолекулярных нематиков со структурой молекул, сходной со строением мезогенных групп исследованного полимерного нематика (алкоксибензойных кислот [14], их эфиров [15] и фенилбензоатов [16]), и заметно меньше значений ДЛП, получаемых для низкомолекулярных жидкких кристаллов, содержащих сильно оптически анизотропные группы, например азотные [10, 17].

ДЛП нематика Δn является практически однозначной функцией степени его ориентационного порядка S [13], т.е. зависимость Δn от ΔT отражает характер изменения параметра порядка S исследованного высокомолекулярного нематика с температурой. Как видно из рис. 3, параметр порядка нематика увеличивается более чем в 2 раза при изменении относительной температуры ΔT от -1 до -60°C .

Основным законом, определяющим переходы Фредерикса для деформаций поперечного и продольного изгибов, являются соотношения

$$z_k H_k = \pi (K_i / \Delta \chi)^{1/2}$$

($i = 1, 3$), где H_k – напряженность магнитного поля, соответствующая критической толщине слоя z_k , $\Delta \chi$ – диамагнитная анизотропия единицы объема нематика.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 4, свидетельствуют о том, что закон Фредерикса для данного полимерного нематика выпол-

няется: во всей исследованной области толщин z величины $z_k H_k$ остаются постоянными при данной температуре для деформаций как продольного, так и поперечного изгибов. Усредненные по всем толщинам величины $z_k H_k$ определяют значения отношения $K_1/\Delta\chi$ при заданной температуре. Полученные значения $K_1/\Delta\chi$ и $K_3/\Delta\chi$ в зависимости от ΔT приведены на рис. 5.

При анализе экспериментальных данных прежде всего следует учесть значительную погрешность в определении величин $K_1/\Delta\chi$ (рис. 5). Это обстоятельство связано в первую очередь с относительно малой величиной ДЛП $\Delta\chi$ исследованного высокомолекулярного нематика. Действительно, точность определения радиуса критической границы при исследовании деформации поперечного изгиба не превышает $1/2$ ширины интерференционного порядка (рис. 1). В области малых толщин слоя z (в области напряженностей магнитного поля $H > 10$ кЭ), когда радиус критической границы меньше радиуса интерференционного кольца с порядком $m = 3$, погрешность в определении r_k может достигать 10%, что приводит к погрешности в 40% при определении значений величины $K_1/\Delta\chi$. При уменьшении напряженности магнитного поля H критическая граница смещается в сторону больших толщин слоя и точность определения ее радиуса заметно возрастает. Однако при этом существенно увеличивается длительность процессов переориентации директора. Последняя может достигать в нашем случае (особенно при значительном удалении от температуры T_0) нескольких часов при $z \sim 7$ мкм.

Указанные обстоятельства вынуждают выбирать такие условия эксперимента, чтобы установление равновесного (не изменяющегося во времени) значения критической толщины происходило достаточно быстро (за минуты или десятки минут) и чтобы при этом погрешность в определении величин $K_1/\Delta\chi$ не превышала 15%.

На рис. 5 видно, что во всей исследованной области температур экспериментальные точки, соответствующие константам упругости поперечного изгиба, лежат несколько выше точек, полученных для констант упругости продольного изгиба, т.е. $K_3/K_1 < 1$. Аналогичное соотношение между величинами констант получено в работах [5, 6], в которых также исследованы ориентационные упругие деформации в магнитных полях полимерных нематиков гребнеобразного строения.

Для одного и того же нематика не всегда удается получить как планарную, так и гомеотропную ориентацию. В таких случаях для определения отношения констант K_3/K_1 используют теорию Заупе [18], которая позволяет определять значение K_3/K_1 по экспериментальным исследованиям деформации только одного типа (либо планарных, либо гомеотропных слоев). Справедливость этой

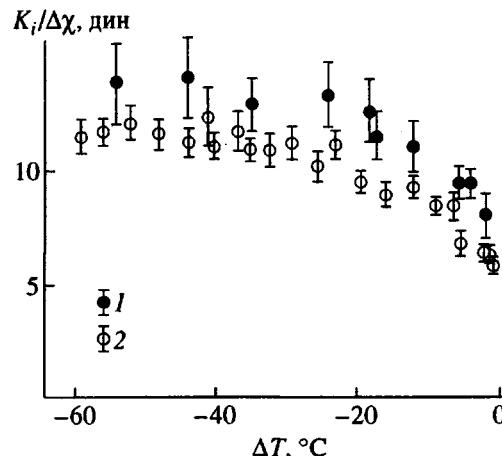


Рис. 5. Величины $K_1/\Delta\chi$ (1) и $K_3/\Delta\chi$ (2) в зависимости от температуры ΔT .

теории, по крайней мере для низкомолекулярных нематических жидкких кристаллов, подтверждена в ряде работ [18, 19]. В работе [6] теория Заупе применена при исследовании полимерного нематика. Для изучавшегося в настоящей работе полимерного нематика значения отношения K_3/K_1 получены из независимых исследований деформаций продольного и поперечного изгибов. Величина отношения констант упругости во всей исследованной области температур близка к значению $K_3/K_1 \sim 0.8$.

Однако этот экспериментальный факт требует дополнительной проверки. Прежде всего следует помнить, что соотношение между величинами K_1 и K_3 может определяться не только свойствами данного жидкого кристалла как такового, но и качеством сцепления нематика с подложкой [9, 10]. Слабое сцепление, как известно [10], может приводить к заниженным экспериментальным значениям констант упругости. Кроме того, следует учитывать сказанное выше о погрешности при определении величин $K_1/\Delta\chi$.

Чтобы получить абсолютные значения констант K_1 и K_3 по экспериментально найденным величинам $K_1/\Delta\chi$ и $K_3/\Delta\chi$, необходимо знать величину удельной диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$. Ее можно оценить по методу, примененному в работах [2, 3, 20] с использованием экспериментального значения мольной диамагнитной анизотропии $\Delta\chi_m$ для *n*-азоксианизола и других исследованных нематиков [20] и с учетом того, что массовая доля ароматических циклов в нашем полимерном нематике составляет 33.5%, а его плотность ~ 1.4 г/см³. Вычисленные таким образом значения диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$ в зависимости от температуры ΔT представлены на рис. 6 кривой 1.

По экспериментальным значениям $K_1/\Delta\chi$ и $K_3/\Delta\chi$ и величине $\Delta\chi$ определены константы K_1 и K_3 , которые представлены на рис. 6 в зависимости

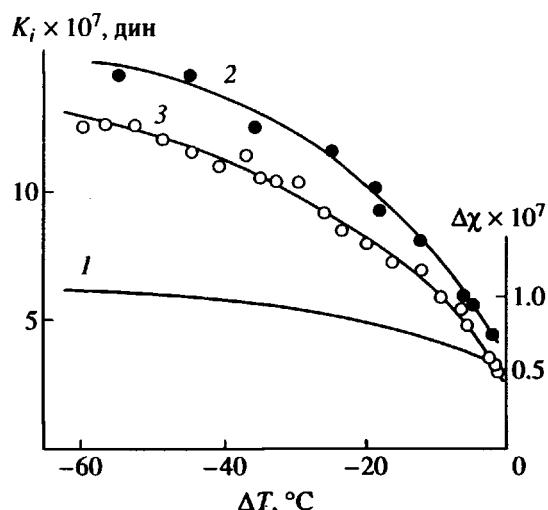


Рис. 6. Температурные зависимости диамагнитной анизотропии единицы объема $\Delta\chi$ (1) и констант упругости поперечного K_1 (2) и продольного K_3 (3) изгибов для исследованного полимерного нематика.

от температуры. По порядку величины константы упругости K_1 и K_3 близки к соответствующим величинам для низкомолекулярных нематиков (однако для последних, как правило, $K_3 > K_1$) [9, 10], а значения константы упругости продольного изгиба для данного гребнеобразного полимера близки к K_3 для исследованных ранее высокомолекулярных нематиков [1–4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цветков В.Н., Коломиц И.П., Степченков А.С., Алимов С.И., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 700.
- 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.
- Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Центель Р., Потыш Х. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1137.
- Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Центель Р. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1357.
- Casagrande C., Fabre P., Veyssie M., Weill C., Finkelmann H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. V. 113. P. 193.
- Rupp W., Grossmann H.P., Stoll B. // Liq. Cryst. 1988. V. 3. № 5. P. 583.
- Fredericksz V.K., Zolina V.V. // Z. fur Kristallogr. 1931. B. 79. № 1–4. S. 255.
- Fredericksz V.K., Tsvetkov V.N. // Phys. Z. Soviet. 1934. B. 6. № 5. S. 490.
- Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидкких кристаллов. М.: Наука, 1978.
- Де Же В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982.
- Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1981.
- Фрейдзон Я.С., Бойко Н.И., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1464.
- Tsvetkov V.N. // Acta phys.-chim. URSS. 1942. V. 16. № 3. P. 132.
- Рюмцев Е.И., Ковшик А.П., Коломиц И.П., Цветков В.Н. // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 6. С. 1246.
- Ковшик А.П., Дените Ю.И., Рюмцев Е.И., Цветков В.Н. // Кристаллография. 1975. Т. 20. № 4. С. 861.
- Рюмцев Е.И., Ротинян Т.А., Ковшик А.П., Агафонов М.А. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. № 1. С. 131.
- Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Коломиц Е.И., Ковшик А.П., Ганцева Н.Л. // Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 25. № 5. С. 880.
- Saupe A. // Z. Naturforsch. 1960. B. 15a. S. 815.
- Haller I. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 4. P. 1400.
- Цветков В.Н., Сосновский А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1943. Т. 19. № 9/10. С. 353.

Orientational Elastic Constants of Nematic Phase of a Comblike Polymer in a Magnetic Field

L. N. Andreeva*, A. P. Filippov*, E. B. Barmatov**, V. P. Shibaev**, and V. N. Tsvetkov*

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

** Department of Chemistry, Moscow State University, Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—For uniformly oriented layers of a thermotropic comblike polymer nematic, elastic deformations induced by the action of magnetic field were characterized using the Fredericksz effect. The unfractionated sample with $M_w = 5.2 \times 10^4$ was studied. Temperature dependences of optical anisotropy and elastic splay and bend constants were determined. The elastic splay and bend constants were estimated in independent studies of homeotropic and planar textures, respectively. With varying relative temperature $\Delta T = T - T_0$ from -1 to -65°C , the optical anisotropy and, hence, the orientational order parameter were shown to increase by a factor of about 2. By their order of magnitude, the elastic constants were found to coincide with the values corresponding to low-molecular-mass and high-molecular-mass nematics studied previously. In the temperature range studied, the elastic splay constants were shown to be somewhat higher than the elastic bend constants.