

УДК 541.64:536.7

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ СЕТЧАТЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 1997 г. Е. Б. Барматов, Л. Б. Строганов, А. К. Дадиванян, В. П. Шибаев

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

Поступила в редакцию 02.04.97 г.

Принята в печать 28.04.97 г.

Получен ряд ориентированных гребнеобразных сетчатых ЖК-полимеров с цианбифенильными мезогенными группами в боковых ответвлениях путем γ -облучения образцов, предварительно ориентированных в магнитном поле. Методами широкополосной ПМР-спектроскопии, микрокалориметрии и поляризационной микроскопии установлено, что переход нематической мезофазы сетчатого полимера в изотропный расплав является фазовым переходом первого рода. Появление двулучепреломления в изотропном расплаве, ход его температурной зависимости, а также сохранение ориентированной структуры сшитого ЖК-полимера после охлаждения изотропного расплава (эффект памяти) указывает на то, что поведение сетчатого ЖК-полимера идентично поведению несшитого полимера, находящегося во внешнем ориентирующем поле. Предложено объяснение наблюдаемых закономерностей с помощью структурной модели изотропного расплава ориентированного сетчатого ЖК-полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение сшитых гребнеобразных ЖК-полимеров [1–28], синтез которых впервые был описан в работе [1] на примере полисилоксанов, представляет значительный научный интерес в силу особенностей их структуры. С одной стороны, наличие мезогенных групп должно предопределять тенденцию сетчатого полимера к спонтанному ориентационному упорядочению, а с другой стороны, трехмерная пространственная сетка, препятствуя макроброуновскому движению полимерных цепей, должна в какой-то степени ограничивать подвижность боковых мезогенных групп. В этой связи особый интерес представляет исследование предварительно ориентированных, а затем радиационно-сшитых ЖК-полимеров. Меняя продолжительность γ -облучения, можно легко варьировать плотность сшивок полученных таким образом сетчатых ЖК-полимеров, сохранив при этом их изначально заданную ориентационную структуру.

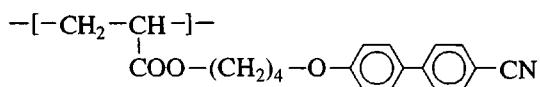
В ранее опубликованных работах [19–22] описан метод радиационно-химического сшивания предварительно ориентированных в магнитном поле образцов гребнеобразного ЖК-полиакрилата с цианбифенильными мезогенными группами и проведено детальное исследование процесса переориентации облученных ЖК-полимеров в магнитном поле методом широкополосной ПМР-спектроскопии.

В настоящей работе рассматривается фазовое и ориентационное поведение радиационно-сшитых ориентированных сетчатых ЖК-полиакрилатов с различной плотностью сшивок. На основании данных ПМР-спектроскопии, оптической поляризационной микроскопии и микрокалориметрии изучены особенности фазового перехода изотропный расплав–нематическая фаза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Для получения сетчатых ЖК-полимеров была выбрана фракция гребнеобразного нематического полиакрилата (таблица, образец 1)



со степенью полимеризации $n = 560$, температурой просветления $T_{NI} = 122^\circ\text{C}$ и температурой стеклования $T_c = 56^\circ\text{C}$.

Синтез мономера проводили по методике [29]. Полимер получали радикальной полимеризацией соответствующего акрилового мономера в бензоле (инициатор ДАК) и фракционировали методом дробного осаждения (в качестве растворителя использовали смесь растворителей дихлорэтан : ацетонитрил = 4 : 1, осадитель метанол). ММ полученной фракции полимера определяли вискозиметрическим методом. Характеристики сшитых ЖК-полимеров даны в таблице.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33820).

Характеристики необлученного (образец 1) и сшитых ЖК-полимеров (образцы 2–4)

Образец	Доза, МГр	$M_c \times 10^{-3}$	$T_{\text{пп}}, ^\circ\text{C}$	$T^*, ^\circ\text{C}$	$\Delta T = T_{\text{пп}} - T^*$
1	–	–	122.0	119.3*	0.7
2	2.0	72	118.2	117.9	0.3
3	2.5	53	117.7	117.1	0.5
4	3.0	39	117.3	116.5	0.8

Примечание. M_c – средняя ММ отрезка цепи между двумя соседними поперечными связями; T^* – температура фиктивного фазового перехода второго рода.

* Для необлученного полимера 1 температура T^* определена из анализа температурной зависимости константы Керра [30].

Приготовление ориентированных сшитых ЖК-полимеров

Оrientированные сшитые ЖК-полимеры получали путем γ -облучения предварительно ориентированных образцов ЖК-полимера (образец 1) [20]. Полимер перед приготовлением образцов для радиационного облучения был предварительно дегазирован в вакууме при температуре, на 20–30°С превышающей температуру его перехода в изотропный расплав.

Оrientированный ЖК-полимер получали медленным охлаждением (0.4 град/мин) образцов из изотропного расплава в нематическую мезофазу в магнитном поле ЯМР-спектрометра ($H = 2.1$ Тл). Полученную ориентированную структуру сохранили охлаждением образцов полимера ниже температуры стеклования. Контроль “качества” ориентации образцов ЖК-полимера осуществляли, регистрируя его широкополосные ПМР-спектры.

Полимер облучали при комнатной температуре, что соответствует его стеклообразному состоянию. Мощность источника (^{60}Co) составляла 0.5 МГр/ч. При такой мощности γ -излучения радиационный разогрев образца был незначителен и температура образца не превышала его температуры стеклования.

Образец полимера (~60 мг), пригодный для дальнейших ПМР-спектроскопических исследований, находился в стандартной ЯМР-ампуле диаметром 5 мм. Поляризационно-микроскопические исследования проводили с образцами планарно ориентированного полимера, находящегося на стеклянной подложке без покровного стекла (толщина слоя полимера ~150 мкм, ориентация создавалась магнитным полем). Подготовленные таким образом образцы полимера облучали по предложенной выше методике.

Физико-химические методы исследования

Микрокалориметрические исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы “Mettler” (скорость нагревания 10 град/мин).

Микроскопические измерения проводили на поляризационном микроскопе “ПОЛАМ Р-112”,

снабженном нагревательной системой “Mettler”. Величину ДЛП определяли с помощью четвертьволновой пластиинки по соотношению

$$\Delta n = \lambda \Delta \Phi / 2\pi d,$$

где $\lambda = 5461 \times 10^{-10}$ м (длина волны зеленого света); d – толщина образца ($\sim 1.5 \times 10^{-4}$ м); $\Delta \Phi$ – разность фаз обыкновенного и необыкновенного лучей ($\Delta \Phi = 2\varphi$, φ – угол поворота анализатора в радианах).

ПМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре MSL-90 фирмы “Bruker”, дооборудованном системой внешней стабилизации магнитного поля по эталонному образцу. Стандартный температурный блок позволяет контролировать температуру в пределах 300–450 К с точностью до 1 К.

Параметр ориентационного порядка S оценивали классическим способом исходя из величины дублетного расщепления ПМР-спектров δ_f ($S = \delta_f/A$, $A = 25.6$ кГц [31]). Для определения параметра порядка и последующего адекватного анализа ориентационного порядка в сетчатых ЖК-полимерах и выявления роли пространственной сетки необходимо иметь в виду следующее.

Во-первых, методика измерения параметра порядка предполагает длительное термостатирование образца непосредственно в ЯМР-спектрометре перед регистрацией ПМР-спектра. Поэтому в процессе отжига реальная ориентационная структура сетчатого ЖК-полимера может быть “подправлена” (улучшена) внешним магнитным полем ЯМР-спектрометра вследствие дополнительной ориентации² мезогенных фрагментов ЖК-макромолекулы. Во-вторых, без специальных приспособлений невозможно поместить ампулу с находящимся в ней образцом полимера в

² По этой причине идеальным инструментом для исследования может стать, в частности, метод диэлектрической спектроскопии, в котором измеряющее электрическое поле невелико и не может привести к искажению первоначальной ориентированной структуры сетки. Поэтому помимо метода ПМР-спектроскопии определения параметра порядка S , для образцов ориентированного электрическим полем сетчатого ЖК-полимера мы использовали метод диэлектрической спектроскопии. Подробное описание эксперимента и его результатов можно найти в работе [32].

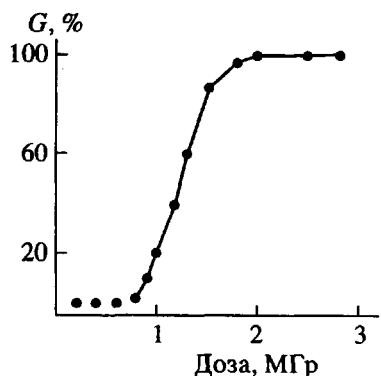


Рис. 1. Содержание гель-фракции G в облученных образцах ЖК-полимера в зависимости от величины дозы облучения.

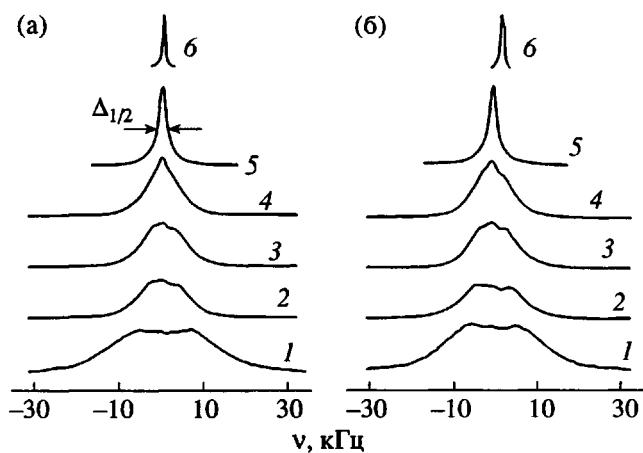


Рис. 2. Температурная зависимость ПМР-спектров исходного необлученного ЖК-полимера 1 (а) и того же образца после облучения дозой 2.0 МГр (б). а: $T = 92$ (1), 102 (2), 112 (3), 120 (4), 121 (5) и 127°C (6). б: $T = 87$ (1), 97 (2), 107 (3), 114 (4), 125 (5) и 127°C (6).

датчик ЯМР-спектрометра так, чтобы направление магнитного поля и директора строго (по крайней мере с точностью 1°) совпадало. В противном случае меньшая точность приведет к существенному занижению величины параметра порядка.

В проведенных ранее исследованиях [20] было установлено, что сшитые ЖК-полимеры не переориентируются в магнитном поле, поэтому в настоящей работе мы можем пренебречь ориентирующим воздействием магнитного поля на мезогенные группы, а собственно ЯМР-спектрометр использовать только как измерительный инструмент, что снимает первое из указанных выше ограничений. Вторая трудность преодолевается с помощью специально сконструированной насадки к стандартной ЯМР-ампуле. Насадка позволяет поместить ампулу с образцом в датчик ЯМР-спектро-

метра в строго фиксированном положении (директор жидкого кристалла и параллелен вектору напряженности магнитного поля с точностью 1°).

Об эффективности γ -облучения судили по изменению доли сшитого полимера или иначе его гель-фракции G . Содержание гель-фракции определяли из результатов золь-гель-анализа [33]. Для этого проводили экстракцию образца облученного полимера смесью дихлорэтан : ацетонитрил = 4 : 1. Затем определяли долю нерастворившейся части образца, т.е. его гель-фракцию. Методика расчета параметров сетчатой структуры приведена в работе [11]. Для количественной оценки процессов сшивания и деструкции при их одновременном протекании использовали формулу Чарлзби–Пиннера [34].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовое поведение несшитого и сшитых ЖК-полимеров

В ходе радиационного облучения полимер претерпевает структурные и химические изменения, которые связаны с появлением пространственной сетки.

На рис. 1 приведена зависимость содержания гель-фракции G от дозы облучения. Как видно, γ -облучение приводит к сшиванию полимера и образованию полимерной сетки. Низкое значение отношения радиационно-химического выхода деструкции $G(S)$ к радиационно-химическому выходу сшивания $G(X)$ ($G(S)/G(X) = 0.11$) свидетельствует о преимущественном протекании процесса сшивания в исследуемом полимере. Радиационно-химический выход сшивания $G(X)$ составляет 0.036, что указывает на сильное стабилизирующее влияние бифенильной группы (например, для поли-*n*-акрилатов значение $G(X) = 0.5$ [34], что превышает величину $G(X)$ исследуемого полимера более чем на порядок).

Начиная с дозы облучения 2.0 МГр, образец становится полностью нерастворимым ($G \sim 100\%$). Это свидетельствует о формировании сшитого полимера, характеризующегося единой пространственной трехмерной сеткой. В табл. 1 собраны некоторые характеристики облученных полимеров.

Рассмотрим, что происходит с физико-химическими характеристиками и ориентационной структурой гребнеобразного ЖК-полимера после облучения высокими дозами, способствующими формированию сшитой структуры.

На рис. 2 приведены температурные зависимости ПМР-спектров исходного необлученного ЖК-полимера, и сшитого ЖК-полимера 2 (табл. 1), зарегистрированные в ЖК- и изотропной фазах.

Сравнение температурных зависимостей формы линий ПМР-спектров для исходного и сшитого ЖК-полимеров показало, что нематическая

мезофаза при нагревании плавится, переходя в изотропный расплав, о чем свидетельствует скачкообразное падение спектральной ширины $\Delta_{1/2}$ ПМР-спектра (рис. 3).

Совпадение формы линии ПМР-спектра в области изотропного расплава исходного и сетчатых ЖК-полимеров свидетельствует о том, что сшивание макромолекул полимера с образованием пространственной сетки не препятствует плавлению мезогеной подсистемы ЖК-сетки с образованием изотропного расплава. Это указывает на достаточно высокую микроброуновскую подвижность сегментов полимерных цепей, что в свою очередь обусловливает автономное поведение мезогенных групп сшитой макромолекулы (о достаточно высокой подвижности полимерной цепи свидетельствует также сам факт формирования ЖК-фазы в сшитом полимере).

На рис. 4 представлены зависимости температур просветления и стеклования сшитых образцов ЖК-полимеров от дозы облучения полимера. Как видно, с возрастанием дозы γ -облучения происходит незначительное понижение температуры просветления. Это может быть вызвано некоторым увеличением числа дефектов в макромолекулах (сшивки, химические "нарушения"). Одновременно с ростом числа сшивок наблюдается небольшое повышение температуры стеклования.

В качестве примера на рис. 4 показаны кривые ДСК для исходного и сшитого ориентированного ЖК-полимера с $M_c = 3.9 \times 10^4$ (таблица, образец 4).

Как было указано в экспериментальной части, образцы полимера, предназначенные для получения сетчатых ЖК-полимеров, перед радиационным облучением были специально ориентированы в магнитном поле, а качество³ полученной ориентированной структуры оценивали путем регистрации широкополосных ПМР-спектров.

Рассмотрим влияние образования сетчатой структуры в полимере на параметр порядка ЖК-сеток. На рис. 5 представлена температурная зависимость параметра порядка S для исходного и сетчатых полимеров различной степени облучения. Хорошо видно, что облучение образцов дозами вплоть до 3.0 МГр, приводящее к образованию плотной трехмерной сетки, не оказывается на величине параметра порядка и ходе его температурной зависимости. Это приводит к выводу об одинаковой упорядоченности ЖК-фаз для необлученного и сетчатых ЖК-полимеров. Близкие значения величины и хода температурной зависимости параметра порядка (рис. 5, штриховая линия) получены в работе [32], в которой параметр

³ Мерой дальнего ориентационного порядка является степень упорядоченности или иначе параметр порядка S

$$S = 1/2(3\cos^2\theta - 1)$$

Здесь θ – угол между длинной осью мезогенной группы и направлением директора; угловые скобки означают усреднение по всему ансамблю частиц.

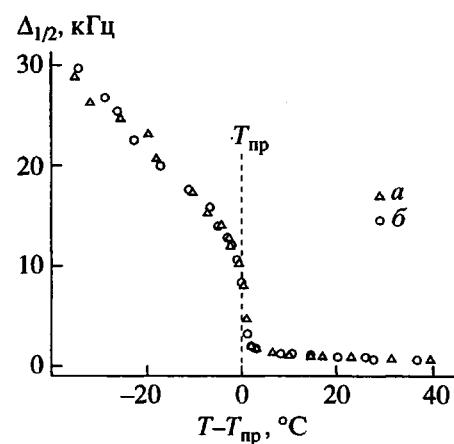


Рис. 3. Температурная зависимость спектральной ширины ПМР-спектра $\Delta_{1/2}$ (ширина спектра на полуысоте, см. рис. 2) для необлученного полимера 1 (а) и сшитого ЖК-полимера 4 (б).

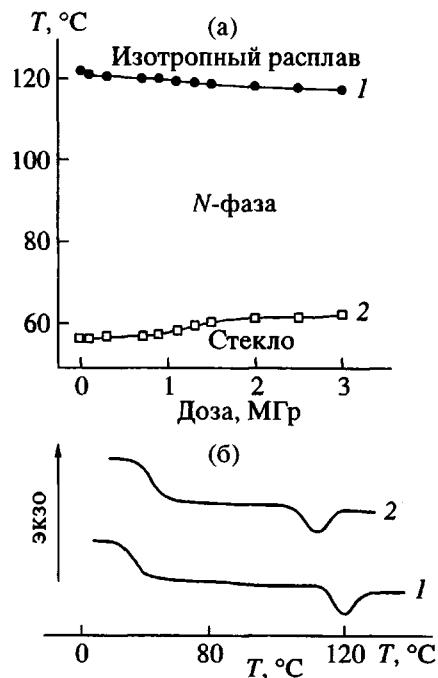


Рис. 4. Зависимость температуры просветления (1) и температуры стеклования ЖК-полимеров (2) от дозы облучения (а), а также кривые ДСК исходного ($\Delta H = 1.1$ Дж/г) (1) и сшитого ЖК-полимера 4 ($\Delta H = 1.0$ Дж/г) (2) (б).

порядка определяли, используя метод диэлектрической спектроскопии.

Таким образом, на основании представленных результатов можно заключить, что фазовое поведение сетчатых ЖК-полимеров идентично фазовому поведению несшитого образца. Плавление нематической мезофазы сетчатого полимера является фазовым переходом первого рода. Об этом свидетельствует скачок на температурной

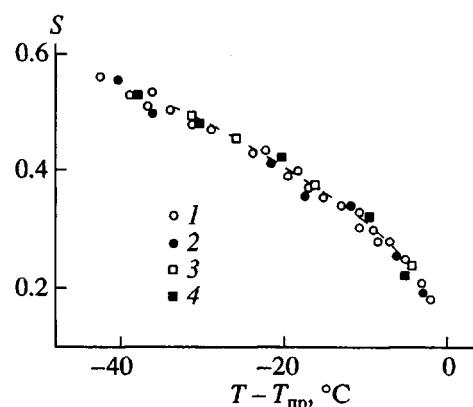


Рис. 5. Температурная зависимость параметра порядка S исходного необлученного ЖК-полимера (1) и сшитых ЖК-полимеров (2–4). Точки – значения S по данным ПМР-спектроскопии, штриховая линия – данные диэлектрической спектроскопии для сшитого полимера 2 [32].

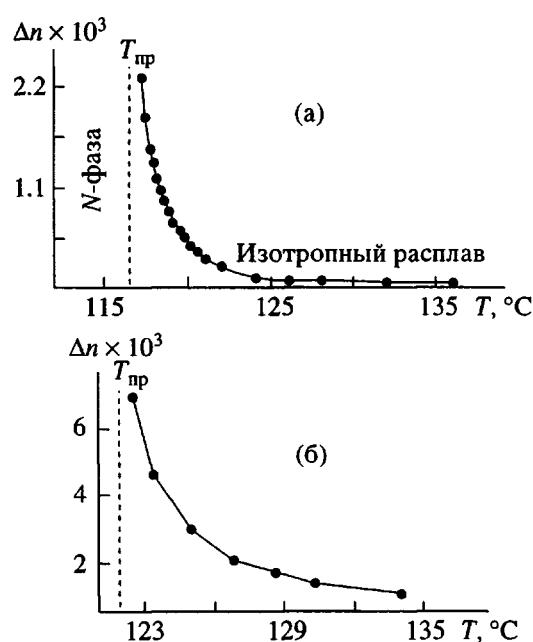


Рис. 6. Температурные зависимости ДЛП в области изотропного расплава для сшитого ЖК-полимера 4 (а) и изотропного расплава необлученного ЖК-полимера 1, находящегося в электрическом поле 300 В/см (б).

зависимости параметра порядка S и наличие эндо-термического пика в соответствующем температурном интервале на кривых ДСК.

Предпереходные явления

Таким образом, проведенные исследования не выявили принципиальных различий в фазовом

поведении несшитого и сшитых ЖК-полимеров. Однако детальное исследование характера плавления и формирования ЖК-фазы после охлаждения изотропного расплава образцов сетчатого полимера выявило ряд особенностей, которые подробно рассмотрены ниже.

Прежде всего рассмотрим поведение сетчатых ЖК-полимеров в предпереходной области изотропный расплав–нематическая фаза, используя для этого поляризационную оптическую микроскопию. При нагревании планарно ориентированного образца сетчатого ЖК-полимера в термоячейке поляризационного микроскопа наблюдается плавление характерной для нематической фазы мраморной текстуры. Однако в значительном интервале температур (5–20°C, в зависимости от плотности сшивок) выше температуры просветления, точно установленной из данных ЯМР-спектроскопии и ДСК, сохраняется двулучепреломление образца.

На рис. 6а приведена температурная зависимость величины ДЛП для образца сетчатого ЖК-полимера 4 (таблица). Наблюдаемый характер зависимости является обратимым и равновесным и сохраняется при многочисленных циклах: нагревание выше температуры просветления – охлаждение, а также после длительного отжига сетчатого ЖК-полимера в изотропном расплаве с последующим охлаждением. Как видно, для сшитого ЖК-полимера в области изотропного расплава при температуре, близкой к температуре просветления, наблюдаются ярко выраженные предпереходные явления, связанные с флуктуациями параметра порядка.

Представляется интересным сопоставить поведение сшитого ЖК-полимера в отсутствие внешнего поля с поведением необлученного ЖК-полимера, подвергнутого ориентации в электрическом поле. Для этого было измерено электрическое ДЛП в поле $E = 300$ В/см на частотах f от 10 до 2×10^6 Гц для образца необлученного ЖК-полимера (рис. 6б) [30]. Как видно из рис. 6, для исходного необлученного полимера в электрическом поле и сетчатого ЖК-полимера в отсутствие внешнего поля наблюдается сходный характер зависимости $\Delta n = f(T)$: в области изотропного расплава при приближении к температуре перехода изотропный расплав–нематическая фаза происходит резкое возрастание ДЛП.

Феноменология подобных предпереходных явлений (рис. 6б) для низкомолекулярных и полимерных жидких кристаллов во внешних полях описывается теорией Ландау–де Женна [35], на основании которой ДЛП, обусловленное воздействием электрического (эффект Керра) и магнитного (эффект Коттона–Муттона) полей [36], а также механической нагрузки [2] на изотропную

фазу жидкого кристалла, неограниченно возрастает при температуре T^*

$$\Delta n \approx 1/(T - T^*)^\gamma$$

Здесь T^* – температура фиктивного фазового перехода второго рода, ниже которой изотропная фаза полностью неустойчива относительно нематической фазы, т.е. она является предельно низкой температурой, до которой можно переохладить изотропную фазу. В рамках теории Ландау–Де Женна критический показатель γ близок к единице [35].

Линейный характер зависимости Δn^{-1} от температуры (рис. 7), как это хорошо видно на примере сшитого образца 4, показывает, что предпереходные явления в ориентированных сетчатых ЖК-полимерах удовлетворительно описываются теорией Ландау–дe Женна. Экстраполяция Δn^{-1} к нулю дает значение T^* , лежащее на 0.8°C ниже температуры просветления $T_{\text{пр}}$. С уменьшением M_c значения T^* и $T_{\text{пр}}$ смещаются в область более низких температур (таблица). Разность между T^* и $T_{\text{пр}}$ возрастает с увеличением степени сшивки сетчатого ЖК-полимера.

Таким образом, наблюдаемая в эксперименте значительная величина ДЛП в изотропной фазе, а также ход ее температурной зависимости в сетчатом ЖК-полимере указывают на то, что поведение сетчатого ЖК-полимера в области изотропного расплава идентично поведению несшитого полимера, находящегося во внешнем ориентирующем поле.

Конформация основной полимерной цепи сетчатого ЖК-полимера

Сложная многоуровневая структура полимерных жидкокристаллов, состоящая из двух основных элементов (полимерной цепи и мезогенных групп), приводит к появлению двух параметров порядка, отвечающих за ориентацию полимерной цепи S_B и мезогенных групп S_M . В зависимости от знака параметра порядка полимерная цепь может иметь различную форму – сплющенную или вытянутую [37, 38]. Прямое определение конформации полимерной цепи возможно только методом малоуглового нейтронного рассеяния, что позволяет определить радиусы инерции цепи в параллельном и перпендикулярном директору направлениях.

Воспользуемся данными по малоугловому нейтронному рассеянию [37] гребнеобразных ЖК-полимеров для рассмотрения закономерностей ориентационного поведения сшитых ЖК-систем. Как показано в цитируемой работе, макромолекулы исследуемого нами нематического полимера в ЖК-фазе имеют форму анизотропного клубка (эллипсоида вращения), вытянутого в направлении директора. Отношение R_{\parallel}/R_{\perp} (R_{\parallel} и R_{\perp} – радиус инерции цепи параллельно и перпендикулярно дирек-

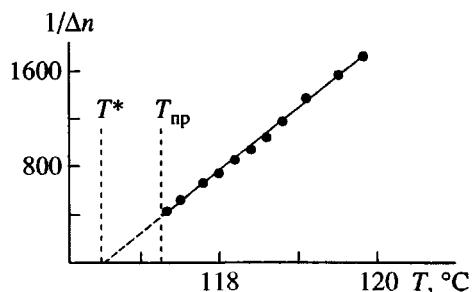


Рис. 7. Температурная зависимость ДЛП для сшитого ЖК-полимера 4 в координатах уравнения Ландау–дe Женна.

тору) возрастает по мере понижения температуры, достигая величины 1.5 при комнатной температуре. Таким образом, полимер имеет положительный параметр порядка для основной цепи и мезогенных групп, что позволяет отнести его к типу нематической фазы N_{III} , согласно классификации Warner, Wang [38]. При повышении температуры влияние нематического упорядочения на полимерную цепь ослабевает, и в изотропном расплаве отношение $R_{\parallel}/R_{\perp} = 1$, т.е. цепь приобретает конформацию изотропного клубка.

Рассмотрим конформацию полимерной цепи сетчатого ЖК-полимера. Как указано в экспериментальной части, процесс сшивания полимера происходит в стеклообразном состоянии. Это означает, что сшивание полимерных цепей происходит при температурах, когда анизотропия радиусов инерции цепи максимальна. Что же происходит с конформацией полимерной цепи сшитого полимера при повышении температуры? Прямой ответ на этот вопрос могут дать лишь эксперименты по нейтронному рассеянию. Тем не менее можно предположить, что в отличие от несшитого полимера анизотропная конформация сшитых макромолекул полимерной сетки, зафиксированная сшиванием полимера ниже T_c , сохраняется выше температуры просветления (рис. 8). Это предположение вполне допустимо, поскольку в сшитых полимерных средах вследствие их высокой вязкости макроброуновские движения, приводящие к перемещению полимерных цепей, затруднены. Переход анизотропной конформации полимерной цепочки сетчатого ЖК-полимера в изотропный клубок невозможен по энергетическим причинам, связанным с наличием жесткого сшитого полимерного каркаса, а изменение топологической структуры сетчатого ЖК-полимера возможно лишь за счет процессов, сопровождающихся разрывом ковалентных связей.

Предполагаемую структуру изотропной фазы ориентированного сетчатого ЖК-полимера можно представить следующей схемой (рис. 8): изотропная фаза ЖК-полимера, сшитого в ориентированном состоянии, представляет собой сложную

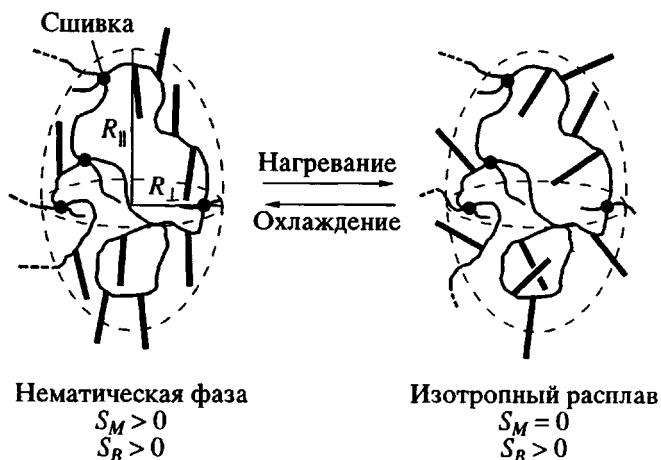


Рис. 8. Вероятная конформация полимерной цепи сшитого ЖК-полимера в ЖК-фазе и изотропном расплаве.

систему, соединяющую в себе изотропно распределенные мезогенные группы, и анизотропную сетку. В связи с этим ориентированный сшитый ЖК-полимер в изотропном расплаве характеризуется $S_M = 0$ и $S_B > 0$. Если данное предположение верно, то формально термин "изотропный полимерный расплав" для описания изотропного расплава сшитых ЖК-полимеров не совсем точен, поскольку в такой системе остается положительным параметр порядка полимерной цепи S_B .

Косвенным подтверждением сохранения анизотропной конформации сшитой полимерной цепи в области изотропного расплава может служить факт обнаружения ДЛП в образцах сетчатого ЖК-полимера выше перехода нематический–жидкий кристалл–изотропный расплав (рис. 6а).

Как известно, зарождающаяся структура нематической фазы во многом зависит от процессов, происходящих внутри изотропной фазы. Параметр порядка в этой фазе равен нулю. Однако вблизи фазового перехода в изотропной фазе существует локальное упорядочение молекул (рои), имеющих флюктуационную природу. Вклады единичных двулучепреломляющих роев в общую оптическую картину изотропной фазы взаимно компенсируются, если нет корреляции их взаимного расположения. Однако под действием внешнего ориентирующего поля молекулярные рои частично ориентируются вдоль направления поля, вызывая ДЛП, величина которого определяется числом и размером таких роев, а также степенью их упорядочения [35, 39].

В нашем случае ориентирующим фактором является анизотропия формы полимерного клубка. Поэтому в узлах сшивания, а также в прилегающих к ним объемах молекулярные рои имеют однородную ориентацию. Вклад единичных роев, характеризующихся одинаковой ориентацией, суммирует-

ся, что и обеспечивает появление в образце сшитого полимера значительной величины ДЛП.

Эффект памяти

Рассмотрим необычное явление, обнаруженное в сшитых ЖК-полимерах, названное эффектом памяти [20, 40].

Хорошо известно, что при плавлении макроскопически ориентированного жидкого кристалла и последующем охлаждении ориентация образца исчезает, и для ее восстановления необходимо дополнительное воздействие внешнего поля. Однако для ориентированных сшитых ЖК-полимеров обнаружено, что охлаждение образца из изотропного расплава в нематическую мезофазу сопровождается самоизвольным восстановлением исходной ориентированной структуры (эффект памяти) без приложения внешнего поля. Высокая ориентационная упорядоченность нематической фазы, обусловленная эффектом памяти сетчатого ЖК-полимера, подтверждается методами ПМР-спектроскопии [19, 20], рентгеновского анализа [40], а также методом диэлектрической спектроскопии [32].

Таким образом, поведение сшитых ЖК-полимеров, как в области изотропного расплава, так и в мезофазе подчинено общей закономерности – образец полимера ведет себя так, как будто он находится под постоянным воздействием внешнего ориентирующего поля.

Рассмотрим схематическое изображение структуры ЖК-полимера, имеющего полидоменную структуру (рис. 9, I). Ориентация на уровне одного домена задается межмолекулярным взаимодействием мезогенных групп. Воздействуя внешним, например, магнитным полем, можно задать однородную ориентацию всех ЖК-доменов, которые ориентируются вдоль направления действия поля и таким образом получить макроскопически ориентированный образец (рис. 9, II). "Накладывая" на ориентированный ЖК-полимер трехмерную пространственную сетку, получаем ориентированный сетчатый ЖК-полимер (рис. 9, III). Естественно ожидать, что полученная ЖК-система должна обладать комплексом свойств, присущих жидким кристаллам и полимерным сеткам. Наиболее важное свойство, лежащее в основе наблюдаемого эффекта памяти, это ограниченная подвижность полимерных цепей, приводящая в свою очередь к замораживанию ориентационной подвижности мезогенных групп ЖК-полимера на макроскопическом уровне – мезогенные группы сшитого ЖК-полимера не переориентируются во внешнем магнитном поле [20]. Следующее важное свойство ЖК-сеток заключается в следующем: все макромолекулы полимера, входящие как в один, так и в соседние домены сшиты между

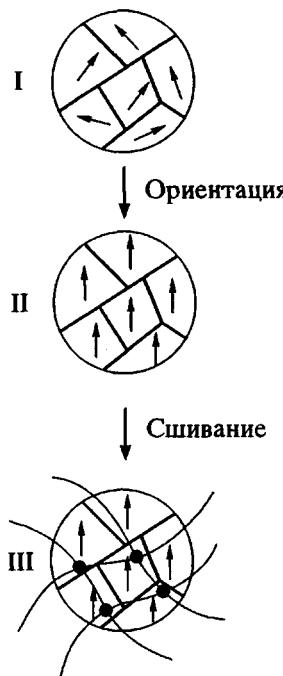


Рис. 9. Схематическое изображение структуры сетчатого ЖК-полимера. I – неориентированный (полидоменный) жидкий кристалл, II – ориентированный (монодоменный) жидкий кристалл, III – ориентированный сетчатый ЖК-полимер.

собой, что приводит к запрету на взаимодиффузию и изменение положения полимерных цепей в образце при отжиге в изотропной фазе. Безусловно, участки полимерной цепи, находящиеся между узлами сшивок (субцепи сетки), участвуют в сегментальном движении⁴, совместимом с расстоянием между концами субцепи. Однако это не приводит к изменению взаимного расположения узлов сшивок в объеме полимера [41] в нематической и изотропной фазах.

Таким образом, при охлаждении изотропного полимерного расплава сшитого ЖК-полимера в ЖК-фазу, с одной стороны, мезогенные группы на уровне отдельно взятой макромолекулы или, что более точно, ЖК-домена ориентированы одинаково, вследствие их анизотропного взаимодействия. С другой стороны, одинаковая ориентация мезогенных групп в ЖК-доменах, сохранившаяся из-за наличия пространственной сетки, приводит к формированию макроскопически ориентированной нематической фазы во всем образце.

⁴ В работе [32] исследована диэлектрическая релаксация несшитого и сетчатого ЖК-полимера. Показано, что сшивание полимера практически не влияет (в сравнении с несшитым полимером) на времена релаксации и энергии активации релаксационных процессов, связанных с сегментальным движением основной цепи.

Авторы благодарят Е.И. Рюмцева, Р.В. Тальрозе, Е.М. Терентьева за полезные замечания, высказанные при обсуждении результатов настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Finkelmann H., Kock H.J., Rehage G. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1981. V. 2. P. 317.
2. Gleim W., Finkelmann H. Side Chain Liquid Crystal Polymers / Ed. by McArdle B. Glasgow: Blackie and Son Ltd., 1989.
3. Zentel R., Reckert G. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. № 8. S. 1915.
4. Schwarz J. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. P. 21.
5. Zentel R., Benalia M. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. № 3. S. 665.
6. Schatzle J., Finkelmann H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 142. P. 85.
7. Davis F.J., Mitchell G.R. // Polym. Commun. 1987. V. 28. P. 8.
8. Mitchell G.R., Davis F.J., Ashman A. // Polymer. 1987. V. 28. № 4. P. 639.
9. Broer D.J., Boven J., Mol G.N. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 10. S. 2255.
10. Hanus K.-H., Pechhold W., Soergel F., Stoll B., Zentel R. // Colloid Polym. Sci. 1990. V. 268. P. 222.
11. Talroze R.V., Gubina T.I., Shibaev V.P., Plate N.A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1990. V. 11. P. 67.
12. Araki K. // Polym. J. 1990. V. 22. № 6. P. 546.
13. Kupfer J., Finkelmann H. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1991. V. 12. P. 717.
14. Kaufhold W., Finkelmann H., Brand H.R. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 11. S. 2555.
15. Barclay G.G., Ober C.K. // Prog. Polym. Sci. 1993. V. 18. P. 899.
16. Degert C., Richard H., Mauzas M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1992. V. 214. P. 179.
17. Andersson H., Gedde U.W., Hult A. // Polymer. 1992. V. 33. № 19. P. 4014.
18. Heynderickx I., Broer D.J., Van Den Boom, Teeselink W.J.D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 2. P. 215.
19. Shibaev V.P., Barmatov E.B., Stroganov L.B. Modern Topics in Liquid Crystals – from Neutron Scattering to Ferroelectricity / Ed. by Buka A. Singapore: World Scientific, 1993. P. 73.
20. Барматов Е.Б., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1465.
21. Barmatov E.B., Stroganov L.B., Shibaev V.P. // Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 2. P. 706.
22. Barmatov E.B., Stroganov L.B., Shibaev V.P. // Abstrs Papers IUPAC Intern. Conf. "Liquid Crystal Polymers". Beijing, China, 1994. P. 142.
23. Barclay G.G., Ober C.K. // Prog. Polym. Sci. 1993. V. 18. P. 899.
24. Symons A.J., Davis F.J., Mitchell G.R. // Liq. Cryst. 1993. V. 14. № 3. P. 853.

25. Meier W., Finkelmann H. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 8. P. 1881.
26. Kupfer J., Finkelmann H. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. P. 1353.
27. Disch S., Schmidt C., Finkelmann H. // Macromol. Rapid Commun. 1994. V. 15. P. 303.
28. Brehmer M., Zentel R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 234. P. 353.
29. Костромин С.Г., Шибаев В.П., Платэ Н.А. А. с. 887574 СССР. // Б.И. 1981. № 45.
30. Rjumtsev E.I., Polushin S.G., Tarasenko K.N., Barmatov E.B., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 6. P. 777.
31. Барматов Е.Б., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 165.
32. Никонорова Н.А., Барматов Е.Б., Борисова Т.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 613.
33. Пикаев А.П. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987.
34. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
35. De Gennes P.G. The Physics of Liquid Crystals. London: Cambridge Univ. Press, 1974.
36. Chandrasekhar S. Liquid Crystals. London: Cambridge Univ. Press, 1977.
37. Noirez L., Keller P., Cotton J.P. // Liq. Cryst. 1995. V. 18. № 2. P. 129.
38. Warner M. Side Chain Liquid Crystal Polymers / Ed. by McArdle B. Glasgow: Blackie and Son Ltd., 1989.
39. Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983.
40. Legge C.H., Davis F.J., Mitchell G.R. // J. Phys. II France. 1991. V. 1. P. 1253.
41. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.

Features of the Phase Behavior of Oriented Cross-Linked Liquid-Crystalline Polymers

E. B. Barmatov, L. B. Stroganov, A. K. Dadivani, and V. P. Shibaev

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

A series of oriented cross-linked comblike liquid-crystalline (LC) polymers with cyanobiphenyl mesogenic groups in the side chains was synthesized by γ -irradiation of the samples pre-oriented in magnetic field. Investigations of the samples by methods of wideband ^1H NMR spectroscopy, microcalorimetry, and polarization microscopy showed that transformation of a nematic mesophase of the cross-linked polymer into isotropic melt is a phase transition of the first kind. The appearance of birefringence in the isotropic melt, the character of temperature variation of this parameter, and the conservation of oriented structure of the cross-linked LC polymer upon cooling of the isotropic melt (memory effect) indicate that the behavior of the cross-linked LC polymer resembles that of a non-cross-linked polymer exposed to an external orienting field. The observed effects are explained within the framework of a structural model of the isotropic melt of oriented cross-linked LC polymer.