

УДК 541.64:539(199+3)

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ГИБКИХ ФРАГМЕНТОВ ЦЕПИ НА ПАРАМЕТРЫ ОРИЕНТАЦИОННОЙ УПРУГОСТИ ТЕРМОТРОПНЫХ НЕМАТИКОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ¹

© 1998 г. Л. Н. Андреева, А. П. Филиппов, В. Н. Цветков, А. Ю. Билибин

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

Поступила в редакцию 24.07.97 г.

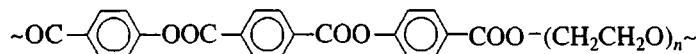
Принята в печать 03.11.97 г.

Методом пороговых переходов Фредерикса изучены ориентационные упругие деформации в магнитном поле в нематической фазе линейных ароматических полиэфиров, различающихся длиной гибкого этиленгликолового фрагмента, разделяющего жесткие мезогенные ядра. Получены температурные зависимости двойного лучепреломления Δn и констант упругости поперечного (K_1) и продольного (K_3) изгибов. Для полимерных нематиков при увеличении в 2 раза длины гибкого фрагмента величина отношения K_3/K_1 не изменяется, в то время как для низкомолекулярных модельных соединений обнаружено заметное уменьшение K_3/K_1 при удлинении гибких концевых групп.

В работах [1–3] представлены результаты исследований ориентационных упругих деформаций в магнитных и электрических полях в нематической фазе линейных ароматических полиэфиров (АПЭ). Показано, что по порядку величины значения констант упругости продольного изгиба K_3 близки к K_3 для низкомолекулярных нематиков [1]. В исследованном интервале ММ (степень полимеризации $P > 6$) константа K_3 и оптическая анизотропия $\Delta n = n_e - n_0$ полимерного нематика не зависят от ММ [2]. Полученные результаты

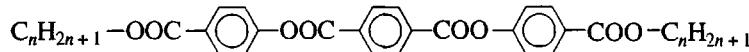
позволили сделать вывод, что в равновесных условиях силы межмолекулярного ориентационного взаимодействия, проявляющиеся в высокомолекулярных нематиках при их ориентационных упругих деформациях, определяются не размерами макромолекулы как целого, но в большей степени зависят от свойств ее мезогенного звена.

В настоящей работе методом деформаций в магнитном поле исследованы линейные АПЭ, отличающиеся длиной гибкого диэтиленгликолового фрагмента (АПЭ₃-nЭГ)



($n = 2, 3, 4$), а также низкомолекулярные нематики (АЭ₃-nC), структура жесткого мезогенного яд-

ра которых совпадает со структурой мезогенной группы макромолекул АПЭ₃-nЭГ



($n = 1, 3$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Значения температур фазовых переходов изотропный расплав–нематик T_0 , определенные по-

ляризационно-микроскопическим методом, представлены в таблице. Для высокомолекулярных нематиков фазовый переход происходит в широком температурном интервале. Ширина бифазной области, в которой существуют изотропная и нематическая фазы, в некоторых случаях достигала $\sim 10^\circ\text{C}$. В таблице приведены также значения характеристической вязкости $[\eta]$ исследованных образцов АПЭ в растворах в тетрахлорэтане.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33863 и 96-03-32430) и программы “Ведущие научные школы” (код проекта 96-15-97335).

Примененная в настоящей работе методика подробно описана ранее [1, 2].

Как видно на рис. 1, однородная гомеотропная текстура для исследованных нематиков распространяется практически на весь препарат (до толщин слоя $z \sim 0.01$ см). Возникающие под действием магнитного поля деформации носят четко выраженный пороговый характер: критическая граница отделяет недеформированную гомеотропную часть препарата от деформированной. В соответствии с законом Фредерикса [4], величина произведения критической толщины z_c на напряженность соответствующего магнитного поля H_c определяет величину отношения константы упругости K_i (в нашем случае K_3) к диамагнитной анизотропии единицы объема (удельная анизотропия) нематика $\Delta\chi$

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

При всех использованных значениях напряженности магнитного поля H (от 3000 до 25000 Э) экспериментально найденные величины $z_c H_c$ в пределах погрешности остаются неизменными, и их среднее в соответствии с уравнением (1) дает величину $K_3/\Delta\chi$ при данной температуре T .

Используя интерференционные картины в деформированной части препарата, можно определить значение оптической анизотропии исследованного нематика $\Delta n = n_e - n_0$ при данной температуре $\Delta T = T - T_0$. Для деформаций гомеотропных слоев величина Δn равна предельному, достигаемому в области больших толщин слоя, значению эффективного двойного лучепреломления $\Delta n^* = n_e^* - n_0 = m\lambda/z$. Здесь m – номер интерференционного кольца, соответствующего толщине слоя z , и λ – длина волны света, равная 546 нм.

Для определения величины отношения K_3/K_1 (K_1 – константа упругости поперечного изгиба) использовали зависимости эффективного двойного лучепреломления Δn^* от напряженности приложенного магнитного поля H . Согласно теории Заупе [5], изменение эффективного двойного лучепреломления Δn^* слоя нематика толщиной z при увеличении напряженности магнитного поля H от критического значения H_c до $H \rightarrow \infty$ описывается соотношением

$$\frac{\Delta n^*}{n_0} = 1 - \frac{2H_c}{\pi H} \times \\ \times \int_0^{\pi/2} \left[\frac{1 + (K_1/K_3 - 1) \sin^2 \varphi_m \sin^2 \psi}{(1 - \sin^2 \varphi_m \sin^2 \psi)(1 + v \sin^2 \varphi_m \sin^2 \psi)} \right]^{1/2} d\psi \quad (2)$$

Значения $[\eta]$ для АПЭ₃-nЭГ и T_0 для жидких кристаллов

| Образец | Нематик | $[\eta]$, дл/г | T_0 ; °C |
|---------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| 1 | АПЭ ₃ -2ЭГ | 0.31 | 327 ± 5 |
| | | 0.41 | 327 ± 3 |
| 2 | АПЭ ₃ -3ЭГ | 0.66 | 315 ± 4 |
| | | 0.50 | 214 ± 5 |
| 4 | АЭ ₃ -1С | 0.80 | 224 ± 5 |
| | | – | 258.0 ± 0.5 |
| 5 | АЭ ₃ -3С | – | 225.0 ± 0.5 |

где $v = (n_0^2 - n_e^2)/n_e^2$, $\sin \psi \equiv \sin \varphi / \sin \varphi_m$, φ – угол преориентации директора (угол между направлением директора в присутствии поля H и его исходным направлением в отсутствие магнитного поля), φ_m – значение φ в середине слоя нематика, где деформация максимальна. Угол φ_m определяется выражением (3)

$$\frac{Hz}{2} \left(\frac{\Delta\chi}{K_3} \right)^{1/2} = \\ = \int_0^{\pi/2} \left[\frac{1 + (K_1/K_3 - 1) \sin^2 \varphi_m \sin^2 \psi}{1 - \sin^2 \varphi_m \sin^2 \psi} \right]^{1/2} d\psi \quad (3)$$

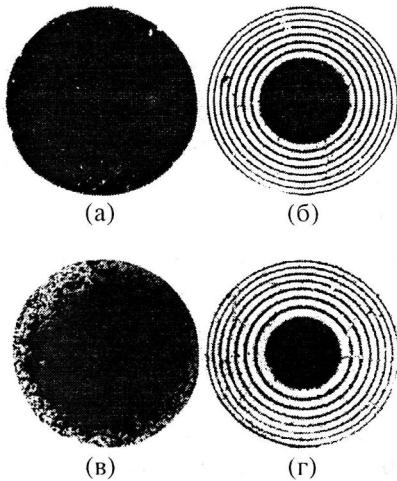


Рис. 1. Поляризационно-микроскопические картины гомеотропного слоя исследованных низкомолекулярного АЭ₃-3С (а, б) и полимерного АПЭ₃-2ЭГ (в, г) нематиков в отсутствие (а, в) и в присутствии (б, г) деформирующего магнитного поля $H = 10000$ Э. Снимки получены при $\Delta T = -36^\circ\text{C}$ для АПЭ₃-2ЭГ и -9°C для АЭ₃-3С.

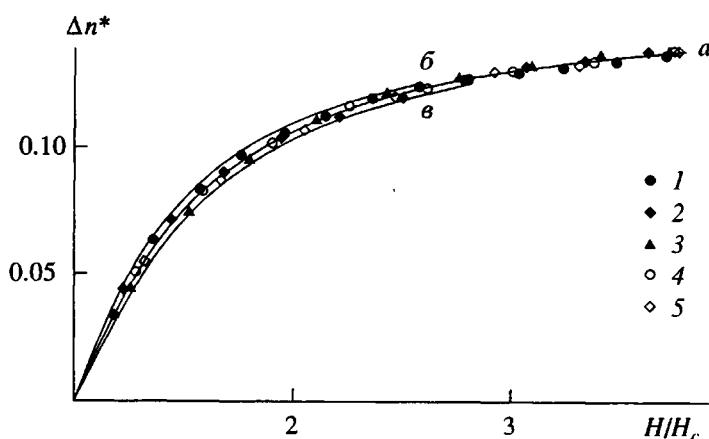


Рис. 2. Зависимость эффективного двойного лучепреломления Δn^* от относительной величины магнитного поля H/H_c для АПЭ₃-2ЭГ при $\Delta T = -36^\circ\text{C}$. Экспериментальные точки получены при величинах приложенного магнитного поля $H = 9100$ (1), 10800 (2), 12500 (3), 14100 (4) и 16600 Г (5). Теоретические кривые построены при $K_3/K_1 = 0.79$ (а), 0.90 (б) и 0.70 (в).

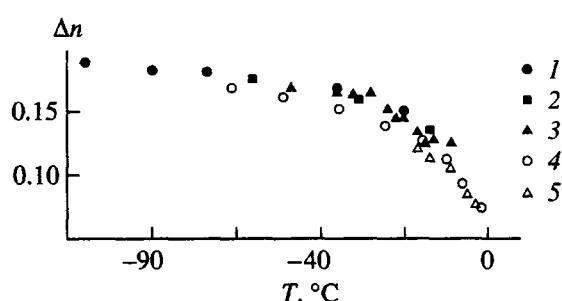


Рис. 3. Температурные зависимости оптической анизотропии Δn для исследованных нематиков. Номера точек соответствуют номерам образцов в таблице.

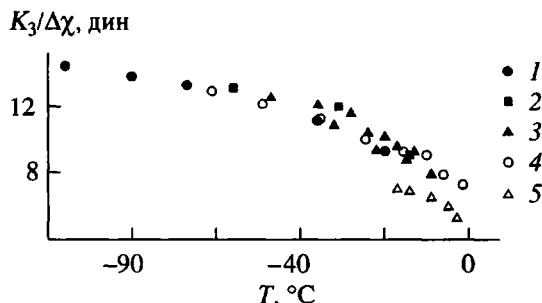


Рис. 4. Температурные зависимости отношения константы упругости продольного изгиба к диамагнитной анизотропии $K_3/\Delta\chi$. Номера точек соответствуют номерам образцов в таблице.

Сопоставление экспериментальной зависимости Δn^* от H/H_c с теоретическими соотношениями (2) и (3) позволяет определить величину отношения K_3/K_1 .

На рис. 2 в качестве примера приведена зависимость Δn^* от H/H_c для АПЭ₃-2ЭГ при $\Delta T = -36^\circ\text{C}$. Лучшее совпадение теоретической зависимости с экспериментальными точками достигается при $K_3/K_1 = 0.79$. Для сравнения построены две теоретические кривые со значениями $K_3/K_1 = 0.70$ и 0.90. Видно, что все экспериментальные точки лежат между этими кривыми, т.е. можно считать, что погрешность в определении K_3/K_1 не превышает 10%. Параметр v , входящий в уравнение (2), на окончательные результаты влияет незначительно. Так, например, изменение значений n_0 от 1.40 до 1.55 приводит к изменению K_3/K_1 не более, чем на 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рис. 3, где приведены температурные зависимости оптической анизотропии, видно, что значения Δn и их температурные зависимости, полученные для исследованных нематиков, достаточно близки. Отсюда можно сделать качественное заключение о близости параметров ориентационного порядка в мезофазах этих образцов.

На рис. 4 представлены температурные зависимости отношения $K_3/\Delta\chi$ для АПЭ₃-nЭГ и АЭ₃-nС. Значения этого отношения для полимерных нематиков близки к $K_3/\Delta\chi$ для низкомолекулярных соединений.

Для АЭ₃-1С и АЭ₃-3С наблюдается заметное (на 30%) уменьшение значений $K_3/\Delta\chi$ при удлинении алкильного радикала. Исследованные низкомолекулярные нематики различаются мольной долей фениленовых циклов в молекулах: 52.3% для АЭ₃-1С и 46.5% для АЭ₃-3С. Как показано

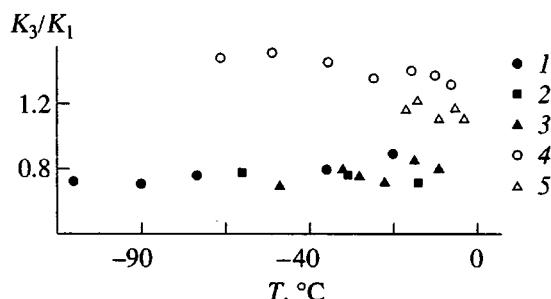


Рис. 5. Температурные зависимости отношения K_3/K_1 . Номера точек соответствуют номерам образцов в таблице.

в работе [6], уменьшение мольной доли фениленовых циклов в молекулах нематических жидкких кристаллов приводит к практически пропорциональному уменьшению диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$. Учитывая это, можно предположить, что значения констант упругости продольного изгиба K_3 для АЭ₃-1С и АЭ₃-3С будут различаться на ~40%.

Для исследованных полимеров в пределах погрешности получена общая температурная зависимость отношения $K_3/\Delta\chi$. Мольная доля фениленовых циклов в макромолекулах исследованных полимеров изменяется от 48.9% для АПЭ₃-2ЭГ до 40.4% для АПЭ₃-4ЭГ. Это, учитывая близкие значения степени ориентационного порядка, приводит к изменению величины $\Delta\chi$ в ~1.2 раза [6]. Соответственно во столько же раз должна уменьшиться величина K_3 при переходе от АПЭ₃-2ЭГ к АПЭ₃-4ЭГ. Подобное незначительное уменьшение константы упругости продольного изгиба при удлинении гибкого фрагмента в макромолекулах наблюдалось нами ранее для гребнеобразных полимеров с мезогенными ядрами в основной и боковых цепях [7].

Полученные для исследованных нематиков значения K_3/K_1 представлены на рис. 5 в зависимости от температуры ΔT .

Для АЭ₃-nC обнаружено заметное уменьшение величины K_3/K_1 при удлинении концевого радикала. Такое поведение согласуется с результатами экспериментальных исследований других низкомолекулярных нематиков, молекулы которых имеют гибкие концевые группы [8–11].

Уменьшение величины K_3/K_1 с ростом длины концевых радикалов противоречит выводам теорий эластических свойств нематических жидкких кристаллов [12]. Обычно этот факт объясняют отличием реальной формы молекул от модель-

ной в результате “сворачивания” концевых радикалов.

Для полимеров значения K_3/K_1 оказались заметно ниже величин, полученных для АЭ₃-nC, и в исследованном температурном интервале значение отношения K_3/K_1 практически не зависит от температуры. Как видно из рис. 5, при увеличении в 3 раза длины гибких фрагментов в макромолекулах АПЭ₃-nЭГ не обнаружено заметного различия в величинах отношения K_3/K_1 : для всех исследованных полимеров $K_3/K_1 = 0.8 \pm 0.1$. Значения K_3/K_1 , заметно меньшие единицы, ранее были обнаружены для полимерных нематиков с мезогенными группами в боковых цепях гребнеобразных макромолекул [7, 13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цветков В.Н., Коломиец 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.
- Цветков В.Н., Цветков Н.В., Андреева Л.Н., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 292.
- Fredericksz V.K., Zolina V.V. // Z. für Kristallogr. 1931. B. 79. № 1–4. S. 255.
- Saupe A. // Z. Naturforsch. 1960. V. 15a. P. 815.
- Цветков В.Н., Сосновский А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1943. Т. 19. № 9/10. С. 353.
- Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Zentel R. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1357.
- Leenhouts F., Dekker A.J. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 3. P. 1956.
- Karat P.P., Madhusudana N.V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1977. V. 40. № 1–4. P. 239.
- De Jeu W.H., Claassen W.A.P. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 8. P. 3705.
- Schad H., Baur G., Meier G. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 6. P. 2770.
- Vertogen G., de Jeu W.H. Thermotropic liquid crystals. Fundamentals. Berlin: Springer-Verlag, 1988. P. 324.
- Rupp W., Grossmann H.P., Stoll B. // Liq. Cryst. 1988. V. 3. № 5. P. 583.

**Effect of the Length of Flexible Chain Fragments
on the Curvature Elasticity Constants
of Thermotropic Nematic Liquid Crystals of Aromatic Polyesters**

L. N. Andreeva, A. P. Filippov, V. N. Tsvetkov, and A. Yu. Bilibin

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

Abstract—The orientational elastic distortions induced by a magnetic field in the nematic phase of linear aromatic polyesters with different lengths of a flexible ethylene glycol fragment separating rigid mesogenic cores are studied using the method of the Freedericksz threshold transitions. The temperature dependences of the birefringence Δn and the splay and bend elastic constants (K_1 and K_3 , respectively) are obtained. For polymeric nematic liquid crystals, the ratio K_3/K_1 does not vary as the length of the flexible fragment increases by a factor of two, whereas for the low-molecular-mass model compounds, K_3/K_1 increases considerably with increasing length of flexible terminal groups.