

УДК 541.64: 535.5: 537.3

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ МЕЗОГЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ И НЕМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ¹

© 2000 г. Н. В. Цветков*, Л. Н. Андреева**, В. О. Куракина*, Е. Б. Барматов***,
В. П. Шибаев***

* Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

** 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 07.07.99 г.
Принята в печать 28.09.99 г.

Методами электрического двойного лучепреломления и ориентационных упругих деформаций в электрических полях выполнены сравнительные электрооптические и диэлектрические исследования разбавленных растворов и нематических расплавов двух гребнеобразных мезогенных полимеров. Для одного из полимеров обнаружена аномальная температурная зависимость порогового электрического потенциала деформации нематика, имеющая четко выраженный максимум. Показано, что этот максимум обусловлен экстремумом в температурной зависимости константы ориентационной упругости, вызванным флуктуациями смектического порядка в полимерном нематике.

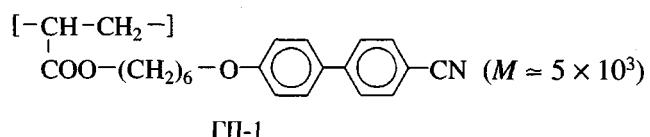
ВВЕДЕНИЕ

Сравнительные электрооптические исследования разбавленных растворов и нематических расплавов веществ, состоящих из мезогенных цепных молекул, являются перспективным методом, позволяющим на количественном уровне проследить влияние дипольной архитектуры и конформации индивидуальных молекул на диэлектрические свойства образованных ими нематиков. Сравнительные исследования разбавленных растворов и нематических расплавов низкомолекулярных жидкых кристаллов – традиционный метод изучения их электрооптических характеристик. Вместе с тем этот метод не получил к настоящему времени широкого распространения в применении к полимерным жидким кристаллам, что обусловлено, с одной стороны, рядом методических трудностей (плохая растворимость полимеров в удобных растворителях, сложность в по-

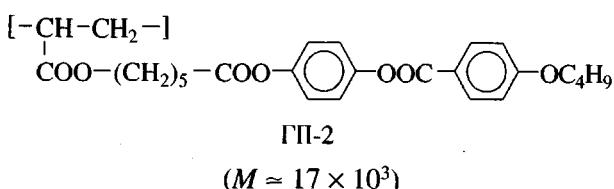
лучении монодоменной текстуры полимерного нематика, большие времена текстурных превращений и т.п.), а с другой, необходимостью проведения комплексных исследований мезогенных полимеров разнообразными методами.

В ряде предыдущих работ мы проиллюстрировали возможности этого подхода на примере линейных мезогенных полимеров [1], полимеров комбинированной структуры [2, 3], а также их низкомолекулярных структурных аналогов [4, 5].

В настоящей работе представлены результаты, полученные нами при исследовании двух гребнеобразных полиакрилатов с мезогенными группами в боковых цепях. Структурные формулы изученных полимеров и молекулярные массы M исследованных фракций приведены ниже:



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33424а и 98-03-33390а) и Федеральной целевой программы “Интеграция” (проекты 326.38 и АО115).



Синтез полимеров описан в работах [6, 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) изучали в прямоугольно-импульсных и синусоидально-импульсных электрических полях по методике, подробно описанной в работах [8, 9]. Измерения проводили в стеклянной ячейке Керра с титановыми электродами длиной 3 см по ходу светового луча и зазором 0.03 см между ними. Применили 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.

Электрооптические и диэлектрические характеристики нематических текстур изучали методом ориентационных упругих деформаций в электрических полях [10]. Использовали плосковогнутые слои нематиков толщиной до 5×10^{-3} см. Для приготовления гомеотропно ориентированных слоев нематиков, поверхность стекол и прозрачных электродов (окись олова), контактирующую с препаратом, обрабатывали концентрированной серной кислотой с последующим многократным промыванием в дистиллированной воде и высушиванием. Планарные монодоменные текстуры полимер-

ных нематиков получали натиранием стеклянных поверхностей в заданном направлении. Источником света служила ртутная лампа с зеленым фильтром (длина световой волны $\lambda = 5460 \times 10^{-8}$ см). Процессы переориентации нематических слоев производили в электрических полях с использованием синусоидальных напряжений в частотном диапазоне 10–500 кГц и разностью потенциалов на электродах до 700 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворы

Результаты, полученные для гребнеобразных полимеров в разбавленных растворах методом равновесного ЭДЛ, иллюстрирует рис. 1 для ГП-1. Аналогичные результаты получены и для ГП-2. Представленные на рис. 1 экспериментальные прямолинейные зависимости ЭДЛ Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля E^2 указывают на выполнение закона Керра в области использованных значений E . Из рис. 1 несложно определить удельные постоянные Керра K_c изученных полимеров по соотношению

$$K_c = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{c E^2} \quad (1)$$

Здесь Δn – избыточное (вносимое полимером концентрации c) ЭДЛ.

Удельные постоянные Керра оказались равными $K_c = (9.1 \pm 0.4) \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$ для ГП-1 в тетрахлорэтане и $K_c = 0.77 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$ для ГП-2 в диоксане. Так как ММ исследованных гибкоцепных полимеров достаточно малы, невелики и их характеристические вязкости, а потому параметр $c[\eta]$, характеризующий объемную долю полимера в растворе, заметно меньше единицы. Следовательно полученные значения K_c можно считать идентичными соответствующим характеристическим значениям K для ГП-1 и ГП-2.

ГП-1 содержит в боковых цепях сильнополярные и анизотропные оксицианбифениловые группировки, поэтому, принимая во внимание мелкомасштабный механизм возникновения ЭДЛ, разумно предположить, что электрооптические характеристики растворов ГП-1 определяются главным образом переориентацией именно полярных мезогенных фрагментов в электрическом поле. Это предположение подтверждает совпадение величины K для ГП-1 со значениями K цианбифенилоксиалканов (ЦБОА) ($K \approx (7-10) \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$) [4]. Следует напомнить, что так как величина K для ГП-1 измерена в полярном тетрахлорэтане (этот полимер не растворим в неполяр-

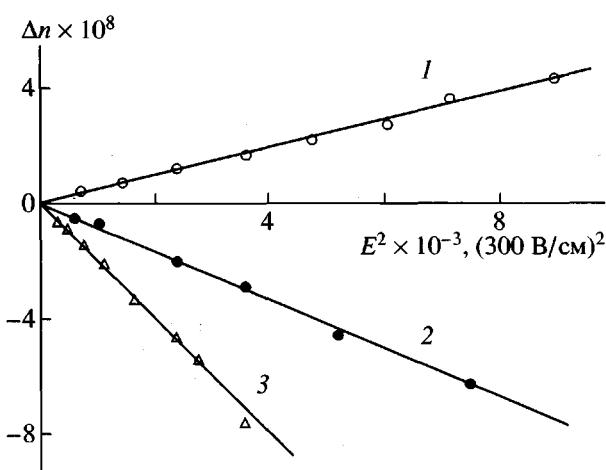
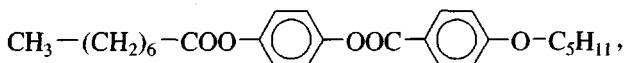


Рис. 1. Зависимость ЭДЛ Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного поля E^2 для ГП-1 в тетрахлорэтане. Концентрации растворов $c \times 10^{-2} = 2.56$ (1), 1.24 (2) и 0 г/см³ (3).

ных растворителях), к абсолютным значениям его константы Керра следует относиться с известной осторожностью [11]. Вместе с тем для равновесно и кинетически гибких макромолекул использование полярного растворителя не влияет на мелкомасштабный характер переориентации полимерной цепи в электрическом поле и, по-видимому, кардинально не может исказить и абсолютное значение K . Указанные соображения оправдывают предложенный качественный анализ результатов исследования ЭДЛ в растворах ГП-1.

Изучение ЭДЛ растворов ГП-2 выполнены нами в неполярном диоксане. Константа Керра ГП-2 оказалась близкой к K мономера ($K_c = 0.6 \times 10^{-10} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$), что является следствием мелкомасштабного механизма переориентации макромолекул исследованных полимеров в электрическом поле. Также мы исследовали ЭДЛ растворов соединения



моделирующего мезогенное ядро ГП-2 с алифатическим заместителем. Константа Керра для него близка к нулю; это указывает на то, что угол наклона диполя мезогенного ядра несколько больше критического (54°), т.е. дипольная составляющая эффекта в явлении ЭДЛ отрицательна и компенсируется положительной составляющей за счет анизотропии диэлектрической поляризуемости мезогенного фрагмента. Вместе с тем K ГП-2 (и мономера) положительна и надежно измерима. Это однозначно свидетельствует о том, что ориентационная корреляция в электрическом поле между группой COO и мезогенным фрагментом достаточно сильна, несмотря на наличие гибкого фрагмента $(\text{CH}_2)_5$ между ними.

Нематические расплавы

Исследованная нами фракция ГП-1 проявляет нематический мезоморфизм ($T_{NI} = 120^\circ\text{C}$) в достаточно узком (порядка 10°) интервале. Величина порогового потенциала деформации в электрическом поле V_0 для нематика ГП-1 лежит в пределах 3.2–4.3 В и убывает с ростом температуры. Если воспользоваться данными об упругих константах нематика ГП-1 несложно оценить величину его диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$, которая положительна, а по абсолютной величине лежит в пределах 0.3–0.5.

Совпадение знаков K и $\Delta\epsilon$ для ГП-1 согласуется с предсказаниями теории Майера-Майера [12] для диэлектрических свойств неассоциированных низкомолекулярных нематиков. Вместе с тем

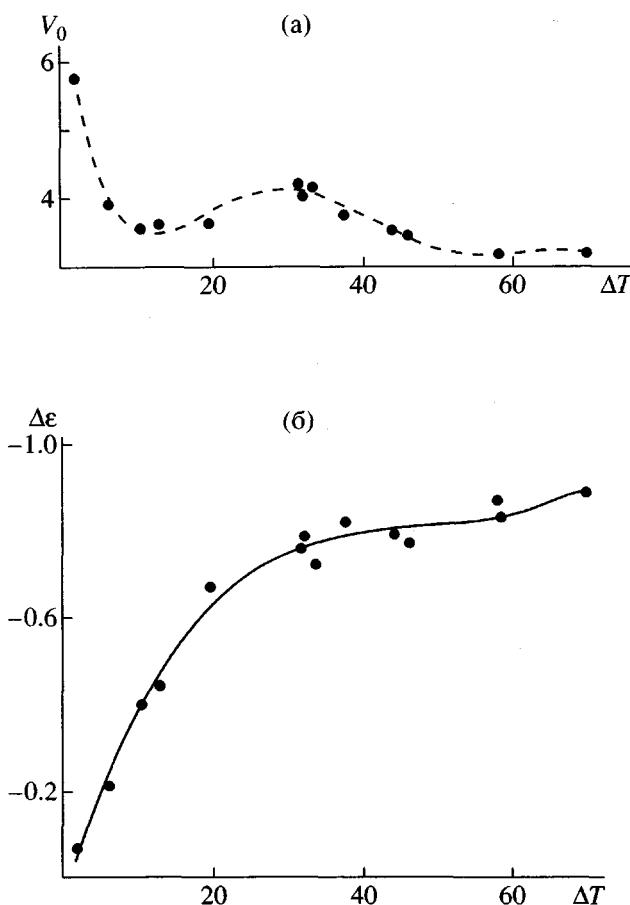


Рис. 2. Зависимость электрического порогового потенциала V_0 (а) и диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ (б) нематика ГП-2 от температуры ΔT .

нельзя не заметить, что по абсолютной величине значение $\Delta\epsilon$ для нематика ГП-1 очень мало (во много раз меньше $\Delta\epsilon$ для нематиков ЦБОА). Указанный факт возможно связан с тем обстоятельством, что помимо нематического ГП-1 проявляется также смектический мезоморфизм. Учитывая узкий температурный интервал существования нематика ГП-1, можно предположить наличие в нем сильных флуктуаций смектического порядка. Это может привести к росту отрицательной диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ (или к уменьшению положительной $\Delta\epsilon$) [13].

Наиболее интересные результаты получены нами при исследовании нематических расплавов ГП-2. Температурная зависимость порогового потенциала деформации V_0 для ГП-2, представленная на рис. 2а, аномальна. Она проявляется четко выраженным локальным максимумом при $\Delta T \approx 30^\circ\text{C}$ ($T_{NI} = 121.5^\circ\text{C}$), причем при температурах, близких к температуре изотропизации V_0 , резко возрастает с повышением T . Объяснить такую зависимость

можно, если вспомнить, что более высокомолекулярные фракции ГП-2 проявляют наряду с высокотемпературным нематическим мезоморфизмом также смектический и возвратный нематический мезоморфизм. Подробное фазовое поведение расплавов фракций ГП-2 исследовано в работе [7]. Изученная нами низкомолекулярная фракция ГП-2 не имеет "разделяющей" нематики смектической фазы, однако ее флуктуационные зародыши особенно активно образуются в области локального максимума V_0 . Подобные флуктуации прежде всего должны отразиться на температурной зависимости константы ориентационной упругости продольного изгиба K_{33} нематика, что и было обнаружено в работе [14]. Напомним, что температурная зависимость K_{33} , полученная для этой фракции ГП-2 [14], также аномальна и содержит резко выраженный максимум в том же температурном диапазоне, что и максимум V_0 .

С проявлением флуктуаций смектического порядка в нематике, по-видимому, связан и рост V_0 при увеличении T , свидетельствующий о резкой температурной зависимости диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ (как это уже наблюдалось нами ранее для некоторых низкомолекулярных нематиков [15]).

Если воспользоваться данными о константах ориентационной упругости K_{33} [14] изученной нами фракции ГП-2, несложно рассчитать величину диэлектрической анизотропии $\Delta\epsilon$ полимерного нематика, используя значения V_0 , по соотношению

$$V_0 = \pi \sqrt{\frac{4\pi K_{33}}{|\Delta\epsilon|}}, \quad (2)$$

где $|\Delta\epsilon|$ – абсолютное значение $\Delta\epsilon$.

Температурная зависимость $\Delta\epsilon$ представлена на рис. 2б. Обращает на себя внимание тот факт, что величина $\Delta\epsilon$ монотонно убывает с ростом температуры, т.е. максимумы в зависимостях V_0 и K_{33} от T компенсируют друг друга. Следует также отметить, что знак $\Delta\epsilon$ во всем исследованном температурном интервале отрицателен, т.е. противоположен знаку K в растворе, что не может быть объяснено с позиций теории Майера–Майера. Несовпадение знаков $\Delta\epsilon$ и K для ГП-2 может быть связано с двумя причинами. Во-первых, обнаруженные флуктуации смектического порядка в нематике приводят, как уже указывалось, к возрастанию отрицательной (или к уменьшению положительной) $\Delta\epsilon$. Во-вторых, в среде нематика возможно существование ближнего диполь–дипольного ориентационного порядка, также уменьшающего вклад продольной компоненты диполя

мезогенного ядра в диэлектрическую поляризацию и приводящего к уменьшению положительной $\Delta\epsilon$. Это явление было обнаружено нами для двух мезогенных полимеров, комбинированной структуры, не проявляющих смектического мезоморфизма [2, 3]. В случае исследованных нами гребнеобразных полимеров разумно предположить влияние обоих из перечисленных выше факторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Куракина В.О., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Билибин А.Ю., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000 (в печати).
2. Цветков Н.В., Цветков В.Н., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 1032.
3. Цветков Н.В., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Zentel R. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1831.
4. Tsvetkov N.V., Tsvetkov V.N., Zuev V.V., Didenko S.A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 265. P. 487.
5. Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V., Didenko S.A., Zuev V.V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 265. P. 341.
6. Gubina T.I., Kise S., Kostromin S.G., Talroze R.V., Shibaev V.P., Plate N.A. // Liq. Cryst. 1987. V. 2. № 2. P. 197.
7. Фрейдзон Я.С., Бойко Н.И., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1464.
8. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
9. Лезов А.В., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 162.
10. Цветков В.Н., Цветков Н.В., Андреева Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 227.
11. Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V. // Russian Chem. Reviews. 1994. V. 62. P. 851.
12. Maier V.W., Meier G. // Z. fur Naturforschung. 1961. B. 16a. № 3. P. 262.
13. De Jue W.H. Physical Properties of Liquid Crystalline Materials. New York: Gordon and Breach, 1980.
14. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1048.
15. Цветков В.Н., Цветков Н.В., Андреева Л.Н. // Докл. АН СССР. 1992. Т. 324. № 5. С. 1000.

Electrooptical and Dielectric Properties of Comb-Shaped Mesogenic Polymers in Solutions and Nematic Melts

N. V. Tsvetkov*, L. N. Andreeva**, V. O. Kurakina*,
E. B. Barmatov***, and V. P. Shibaev***

*Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ulyanovskaya 1, Petrodvorets, 198904 Russia

**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—A comparative study of the electrooptical and dielectric properties of the dilute solutions and nematic melts of two comb-shaped mesogenic polymers was performed by the methods of electric birefringence and orientational elastic deformations in electric fields. For one of the polymers, an abnormal temperature dependence of the threshold electric potential of nematic deformation with a well-pronounced maximum was observed. It was shown that this maximum is related to the occurrence of an extremum on the temperature dependence of the orientational elasticity constant caused by fluctuations of smectic order in the polymeric nematic.