

УДК 541.64:535.5:539.199

## ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИНЕЙНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ бис-(4,4')- ИЛИ бис-(4,3')-БИФЕНИЛЕНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ В ЦЕПИ В РАСТВОРАХ И НЕМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ<sup>1</sup>

© 2000 г. Н. В. Цветков\*, И. В. Ксенофонтов\*, В. О. Куракина\*, Л. Н. Андреева\*\*,  
Е. В. Беляева\*\*, А. Ю. Билибин\*\*, **В. Н. Цветков\*\***

\*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

Поступила в редакцию 07.07.99 г.  
Принята в печать 05.10.99 г.

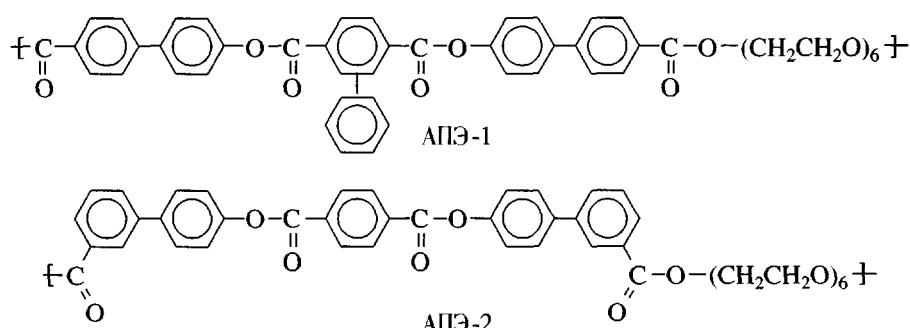
Методами двойного лучепреломления в потоке и в электрическом поле, а также ориентационных упругих деформаций в электрическом и магнитном полях выполнены сравнительные исследования двух ароматических полиэфиров с гексаэтиленгликолевыми гибкими фрагментами в цепи в разбавленных растворах и нематических расплавах. Обнаружено существенное различие в электрооптических характеристиках изученных полимеров, обусловленное вариацией дипольной архитектуры мезогенных ядер в макромолекулах. Показано, что равновесные электрооптические характеристики мезогенных полимеров как в растворах, так и в нематической фазе близки к соответствующим параметрам для их низкомолекулярных структурных аналогов.

### ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что структура и длина гибких фрагментов (спейсеров) в мезогенных макромолекулах могут существенно влиять на тип и физические свойства мезофаз [1–3]. В этой связи важными представляются исследования, направленные на изучение влияния характера включения спейсеров в мезогенные макромолекулы на

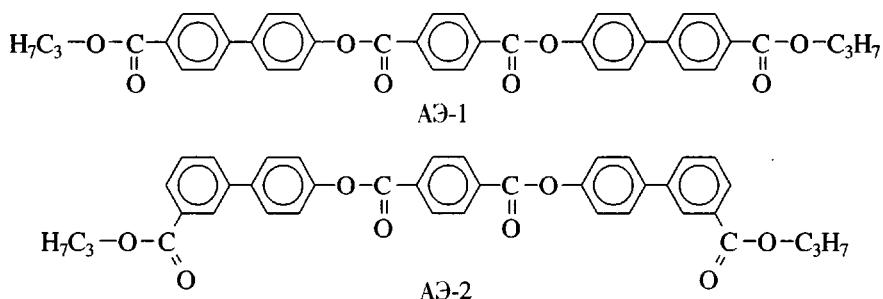
дипольно-конформационные, оптические, электрооптические и диэлектрические характеристики их растворов и расплавов.

В настоящей работе нами проведены сравнительные исследования двух термотропно-мезогенных ароматических полиэфиров (**АПЭ**) с гексаэтиленгликолевыми спейсерами в разбавленных растворах и нематических расплавах



<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33424а и 96-15-97335) и Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект 326.38).

Также мы исследовали два низкомолекулярных соединения, являющихся структурными аналогами АПЭ-1 и АПЭ-2:



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДЛП в потоке изучали в титановом динамооптиметре с внутренним ротором, диаметром 3 и высотой 3.21 см. Зазор между статором и ротором составлял 0.022 см. Использовали фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности [4]. Источником света служил Не–Не-лазер (длина световой волны  $\lambda = 6328 \times 10^{-8}$  см). Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода  $\Delta\lambda/\lambda = 0.036$ . ДЛП измеряли при 20°C.

Равновесное электрическое двойное лучепреломление (ЭДЛ) изучали в прямоугольно-импульсных электрических полях по методике, подробно описанной в работе [5]. Измерения проводили в стеклянной ячейке Керра с титановыми электродами длиной 3 см по ходу светового луча и зазором 0.03 см между ними. Как и при изучении ДЛП, применяли 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 характеристики нематических текстур изучали с использованием метода ориентационных упругих деформаций в электрических и скрещенных (магнитном и электрическом) полях, подробно описанного в работе [6]. Использовали плосковогнутые слои нематиков толщиной до  $5 \times 10^{-3}$  см. Для приготовления гомеотропно-ориентированных слоев нематиков поверхности стекол и прозрачных электродов (окись олова), контактирующие с препаратом, обрабатывали концентрированной серной кислотой с последующим многократным промыванием в дистиллированной воде и высушиванием.

В качестве источника света использовали ртутную лампу с зеленым фильтром (длина световой волны  $\lambda = 5460 \times 10^{-8}$  см). Процессы переориентации нематических слоев проводили в электрических полях с использованием синусоидальных напряжений в частотном диапазоне 10–500 кГц и разностью потенциалов на электродах до 700 В и магнитных полях напряженностью до  $6 \times 10^{-4}$  кТл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные, полученные нами для АПЭ-2 в растворах в диоксане методом ДЛП, иллюстрируют рис. 1, на котором представлена зависимость двойлучепреломления  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $\Delta\tau$ . Аналогичные зависимости наблюдались и для АПЭ-1. Это позволило определить величины оптического коэффициента сдвига  $\Delta n/\Delta\tau$  изученных полимеров, которые представлены в таблице. По полученным значениям  $\Delta n/\Delta\tau$  можно рассчитать

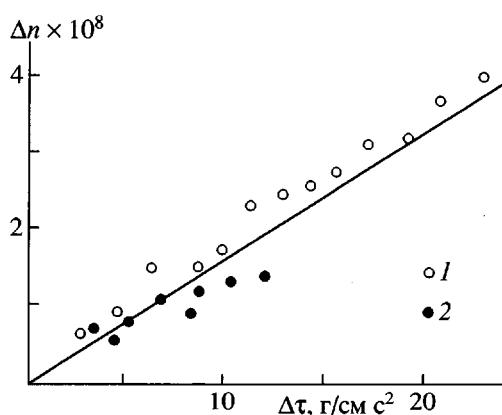


Рис. 1. Зависимость ДЛП  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $\Delta\tau$  для АПЭ-2 в диоксане: 1 – фракция 2 ( $M = 10500, c = 1.07 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ ), 2 – фракция 3 ( $M = 14500, c = 0.77 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ ).

Электрооптические характеристики растворов изученных соединений в диоксане и температуры их изотропизации  $T_{N-I}$

Вещество	$M$	$[\eta]/[\eta] \times 10^{10},$ $\text{г}^{-1} \text{с}^2 \text{см}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}, \text{см}^3$	$K \times 10^{10},$ $\text{г}^{-1} \text{см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$	$T_{N-I}, ^\circ\text{C}$
АПЭ-1	10100	22	350	-0.21	154
АПЭ-2	10400	15	240	0.48	161
АЭ-1	638	-	-	-	236
АЭ-2	638	-	-	0.42	186

величины оптической сегментной анизотропии по соотношению [4]

$$\sqrt{\frac{\Delta n}{\Delta \tau}} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (1)$$

где  $n$  – показатель преломления растворителя.

Из таблицы видно, что положительная величина  $\Delta n/\Delta \tau$  и соответственно оптическая анизотропия сегмента Куна ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) для АПЭ-1 больше, чем АПЭ-2, что связано с более высоким значением равновесной жесткости АПЭ-1 [7, 8].

Результаты, полученные нами при исследовании ЭДЛ растворов, иллюстрирует рис. 2, на котором представлены зависимости двуплечепреломления  $\Delta n$  от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного электрического поля  $E^2$ . По полученным зависимостям были определены значения характеристической постоянной Керра  $K$  изученных соединений по соотношению

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

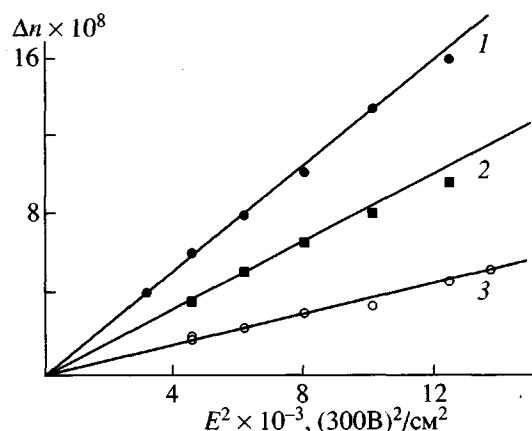


Рис. 2. Зависимость ЭДЛ  $\Delta n$  от квадрата напряженности электрического поля  $E^2$  для фракции 2 АПЭ-2 в диоксане. Концентрации растворов  $c \times 10^2 = 2.11$  (1) и  $1.07$  г/см<sup>3</sup> (2); прямая 3 – диоксан.

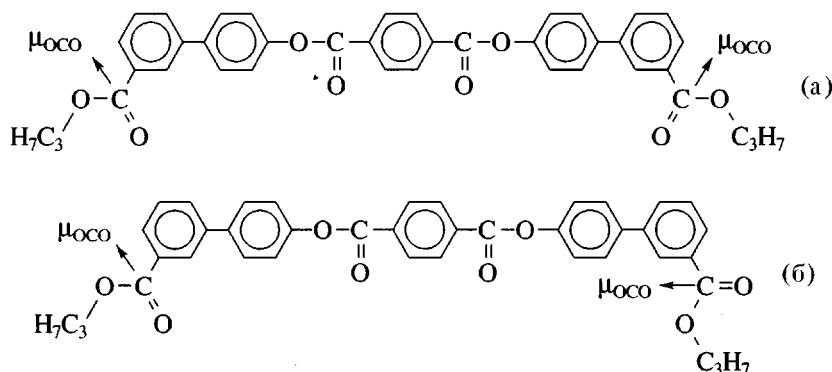
где  $\Delta n$  – избыточная (вносимая растворенным веществом) разность показателей преломления;  $c$  – концентрация (г/см<sup>3</sup>) растворенного вещества.

Характеристические константы Керра АПЭ-1 и АПЭ-2 представлены в таблице. Видно, что по абсолютной величине значения  $K$  для исследованных полимеров невелики; это является следствием значительной равновесной и кинетической гибкости их макромолекул. Вместе с тем, следует подчеркнуть различие в знаках константы Керра для АПЭ-1 и АПЭ-2. Остановимся на этом различии более подробно. Логично предположить, что электрооптические свойства изученных полимеров в растворах определяются главным образом дипольно-анизотропной структурой их мезогенных ядер. Для экспериментальной проверки данного предположения мы исследовали ЭДЛ растворов АЭ-2 в диоксане. Полученное значение  $K$  для АЭ-2 представлено в табл. 1 и в пределах погрешности эксперимента совпадает с соответствующей величиной для АПЭ-2. Подобное совпадение – следствие мелкомасштабной переориентации макромолекул АПЭ-2 в явлении ЭДЛ, происходящей по механизму практически независимого вращения полярных и анизотропных мезогенных ядер в электрическом поле. К сожалению, недостаточные количества АЭ-1 не позволили исследовать его в растворах, однако отсутствие дисперсии ЭДЛ (в диапазоне частот до 1 МГц) в растворах как АПЭ-2, так и АПЭ-1, однозначно указывают на мелкомасштабный характер переориентации их макромолекул в электрическом поле.

Отметим, что знак константы Керра АПЭ-1 отрицателен. Это является следствием дипольной структуры мезогенного ядра, которая такова, что четыре полярные сложноэфирные группы включены попарно навстречу друг другу, а потому продольная составляющая диполя мезогенного ядра отсутствует. Наоборот, нормальная компонента этого диполя достаточно велика и определяет отрицательный знак ЭДЛ.

Знак  $K$  для АПЭ-2 и его низкомолекулярного структурного аналога АЭ-2 положителен, что не типично для *пара*-ароматических полиэфиров. Структура повторяющегося звена АПЭ-2 (и молекулы АЭ-2) такова, что две крайние сложно-

эфирные группы, входящие в мезогенное ядро, присоединены не в *пара*-, а в *мета*-положении. Этим и обусловлен положительный знак ЭДЛ для указанных веществ. Поясним это на схеме на примере АЭ-2.



Две центральные группы ОСО, включенные в *пара*-положении навстречу друг другу, не могут внести вклада в продольную компоненту диполя мезогенного фрагмента, и мы не будем их рассматривать. Структура мезогенного ядра АЭ-2, изображенная на схеме (а), такова, что все продольные составляющие диполей групп ОСО взаимно скомпенсированы, а потому в случае такой конформации знак  $K$  должен быть отрицательным. Это противоречит эксперименту. Вместе с тем, возможны также конформации, близкие к представленной на схеме (б) (она может быть получена при вращении одной из групп ОСО). Особенность конформации мезогенного ядра, изображенной на схеме (б) – значительная продольная составляющая диполя группы ОСО вдоль мезогенного фрагмента, обуславливающая положительный знак ЭДЛ. Таким образом, можно утверждать, что в наборе конформеров мезогенного ядра АЭ-2 и АПЭ-2 существенную часть занимают структуры, близкие к изображенной на схеме (б).

Исследованные АПЭ-1 и АПЭ-2, а также АЭ-1 и АЭ-2 проявляют термотропный нематический мезоморфизм. Их температуры изотропизации, определенные поляризационно-оптическим методом, представлены в таблице. Исследования диэлектрических свойств нематиков этих соединений проведены нами методом ориентационных упругих деформаций в плосковогнутых слоях [6].

Исходная ориентация нематика АПЭ-2 оказалась гомеотропной, а его диэлектрическая анизотропия  $\Delta\epsilon$  положительной, поэтому для него диэлектрические исследования были проведены в скрещенном магнитном  $H$  и электрическом  $E$  по-

лях по процедуре, описанной в работе [3]. Диэлектрическую анизотропию  $\Delta\epsilon$  определяли с использованием соотношения

$$\Delta\chi H^2 + (\Delta\epsilon/4\pi)E^2 = \pi^2 K_{33}/z_k^2 \quad (3)$$

Здесь  $\Delta\chi$  – диамагнитная проницаемость нематика,  $K_{33}$  – константа ориентационной упругости продольного изгиба (bend),  $z_k$  – толщина слоя, соответствующего критической границе.

На первом этапе опыта текстуру препарата деформировали магнитным полем в отсутствие электрического ( $E = 0$  в уравнении (3)) и по экспериментальным значениям  $H$  и  $z_k$  определяли  $K_{33}$  нематика АПЭ-2.

На втором этапе опыта при совместном действии магнитного и электрического полей критическая граница смещается, что позволяет по известным значениям  $E$ ,  $H$ , и  $\Delta\chi$  определить пороговый электрический потенциал  $V_0$  и  $\Delta\epsilon$  нематика.

Для АПЭ-1, АЭ-1 и АЭ-2 при переориентации использовали только электрические поля, а  $\Delta\epsilon$  определяли по соотношению (3), полагая  $H = 0$  (для АЭ-2  $K_{33}$  следует заменить на  $K_{11}$  – константу упругости поперечного изгиба, поскольку образец дает исходную планарную ориентацию).

Определенные таким образом значения диэлектрической анизотропии изученных нематиков представлены в виде температурных зависимостей  $\Delta\epsilon$  на рис. 3. Видно, что  $\Delta\epsilon$  нематиков АПЭ-1 и АЭ-1 отрицательна, а АПЭ-2 и АЭ-2 положительна, т.е. знак ЭДЛ в растворах изученных соединений совпадает со знаком диэлектрической

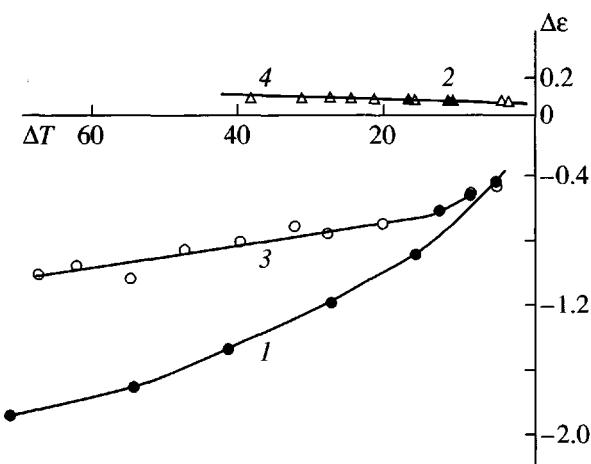


Рис. 3. Зависимость диэлектрической анизотропии  $\Delta\epsilon$  от температуры  $\Delta T$  для нематиков АПЭ-1 (1), АПЭ-2 (2), АЭ-1 (3) и АЭ-2 (4).

анизотропии их нематических расплавов в соответствии с теорией Майера–Майера [9]. По абсолютной величине  $\Delta\epsilon$  исследованных нематиков убывает с ростом температуры, что также типично для нематических жидкких кристаллов.

Из рис. 3 также видно, что  $\Delta\epsilon$  нематиков АПЭ-2 и АЭ-2 в пределах погрешности совпадают. Это позволяет сделать достаточно важный вывод о том, что не только в растворах, но и в нематических расплавах диэлектрические свойства мезогенных полимеров определяются дипольной структурой их мезогенных ядер. Тот факт, что мезогенные ядра в полимере “связаны” в макромолекулярные цепи, не влияет на равновесные электрооптические характеристики полимерных нематиков.

Для нематиков АПЭ-1 и АЭ-1 значения  $\Delta\epsilon$  близки в области высоких температур. Однако с

понижением температуры отрицательная  $\Delta\epsilon$  полимера возрастает сильнее, чем для его низкомолекулярного аналога. Причина различий в температурных зависимостях диэлектрической анизотропии для АПЭ-1 и АЭ-1 может быть связана с тем, что полимер (в отличие от АЭ-1) обладает не только нематическим, но и смектическим мезоморфизмом. В таком случае более резкий рост отрицательного значения  $\Delta\epsilon$  для полимера резонно связывать с проявлением флюктуационных зародышей смектической фазы в нематике [10].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Imrie C.T., Karasz F.E., Attard G.S. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 15. P. 3803.
2. Tsvetkov N.V., Tsvetkov V.N., Zuev V.V., Didenko S.A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 265. P. 487.
3. Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V., Didenko S.A., Zuev V.V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995. V. 265. P. 341.
4. Tsvetkov N.V. Rigid Chain Polymers. New York: Plenum Press, 1989.
5. Tsvetkov V.N., Tsvetkov N.V. // Russian Chemical Reviews. 1994. V. 62. P. 851.
6. Цветков В.Н., Цветков Н.В., Андреева Л.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 227.
7. Бушин С.В., Астапенко Э.П., Цветков В.Н., Соловьева Ж.В., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1891.
8. Tsvetkov V.N., Bushin S.V., Astapenko E.P., Belyaeva E.V., Bezrukova M.A., Bilibin A.Yu. // Abstrs. 17th Int. Liquid Crystal Conf. Strasbourg, France, 1998. P-37.
9. Maier V.W., Meier G. // Z. Naturforschung. 1961. B. 16a. № 3. P. 262.
10. De Jue W.H. Physical Properties of Liquid Crystalline Materials. New York: Gordon and Breach, 1980.

## Electrooptical Properties of Linear Aromatic Polyesters Containing bis(4,4')- or bis(4,3')-(Biphenylene) Moieties in Solutions and Nematic Melts

N. V. Tsvetkov\*, I. V. Ksenofontov\*, V. O. Kurakina\*, L. N. Andreeva\*\*,  
E. V. Belyaeva\*\*, A. Yu. Bilibin\*\*, and **V. N. Tsvetkov\*\***

\*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

**Abstract**—A comparative study of two aromatic polyesters containing hexaethyleneglycol flexible spacers in the backbone in dilute solutions and nematic melts was performed by the methods of flow and electric birefringences, as well as by the orientational elastic deformations in electric and magnetic fields. It was demonstrated that the electrooptical characteristics of the polymers under study significantly differ with the varying dipole architecture of mesogenic nuclei in macromolecules. It was shown that the equilibrium electrooptical characteristics of the mesogenic polymers both in solutions and nematic phase are close to the corresponding parameters of their low-molecular-mass analogs.