

УДК 541.64.539.3

КРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОДУЛЯ ОРИЕНТАЦИОННОЙ УПРУГОСТИ ПОЛИМЕРНОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НЕМАТИК–СМЕКТИК

© 2000 г. А. П. Филиппов, В. В. Зуев, Е. Е. Кевер

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

Поступила в редакцию 18.10.99 г.

Принята в печать 20.12.99 г.

Методом пороговых переходов Фредерикса в магнитном поле исследованы ориентационные упругие деформации в окрестности фазового перехода нематик (N) – смектик A (S_A) гребнеобразного полимера с мезогенными ядрами в основной и боковых цепях. Константа упругости продольного изгиба K_3 резко увеличивается при приближении к переходу $N-S_A$, что объясняется существованием флуктуаций смектического порядка в N -фазе. При этом критическое поведение зависит от ММ полимера. Для высокомолекулярных фракций увеличение модуля K_3 качественно согласуется с предсказаниями теории, однако наблюдаемые значения критического показателя степени ρ аномально высоки. При уменьшении ММ критическое изменение K_3 перестает соответствовать теории, а для самой низкомолекулярной фракции предпереходные явления вообще исчезают. Обсуждается влияние ММ и полидисперсности полимера на характер температурной зависимости K_3 вблизи перехода $N-S_A$.

ВВЕДЕНИЕ

В нематической фазе вблизи перехода нематик–смектик A возникает предпереходное смекто-подобное упорядочение. Вследствие этого можно ожидать резкого изменения свойств жидкого кристалла. Существование флуктуаций смектического порядка наиболее ярко проявляется в температурной зависимости констант (модулей) упругости продольного изгиба K_3 и кручения K_2 . При приближении к точке фазового перехода $N-S_A$ наблюдается аномальное возрастание констант K_2 и K_3 [1–6]. В то же время характер температурной зависимости модуля упругости поперечного изгиба K_1 вблизи рассматриваемого перехода обычно не изменяется [7, 8].

Теоретически данную проблему рассмотрели McMillan [9, 10] и De Gennes [11]. Они показали, что в нематической фазе вблизи фазового перехода второго рода $N-S_A$ константы упругости K_2 и K_3 являются суммой двух слагаемых

$$K_i = K_i^{(N)} + \delta K_i, \quad (1)$$

где $K_i^{(N)}$ – обычная нематическая константа упругости, а δK_i – вклад, обусловленный существованием ближнего смектического порядка, $i = 2$ и 3. Зависимость флуктуационного слагаемого δK_i от температуры T описывается соотношением

$$\delta K_i \sim (T - T^*)^{-\rho} \quad (2)$$

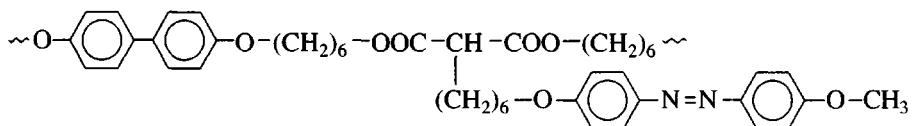
Здесь T^* – температура фазового перехода второго рода $N-S_A$. Соотношение (2) справедливо и для фазовых переходов $N-S_A$ первого рода. В этом случае T^* – гипотетическая температура перехода второго рода, причем T^* несколько ниже истинной температуры фазового перехода $N-S_A$ T_{N-S_A} . В приближении среднего поля $\rho = 1/2$, а если привлечь аналогию со сверхтекучими жидкостями, $\rho = 2/3$ [11].

Экспериментально критическая расходимость констант K_2 и K_3 впервые наблюдалась для низкомолекулярных жидких кристаллов [1–3]. Изменение δK_i с температурой происходит в соответствии с соотношением (2). Однако значения критического показателя степени ρ обычно несколько

превосходят предсказанные теоретически величины 1/2 и 2/3. Исследуя *n*-цианобензилиден-*n'*-октилоксианилин (ЦБООА), Cladis показала, что величина ρ весьма чувствительна к наличию в веществе химических примесей: по мере очистки ЦБООА значение критического индекса ρ уменьшается от 1 до 0.5 [3]. При увеличении ширины температурного интервала существования нематической фазы ЖК-смесей значение ρ сильно возрастает, изменяясь от 0.6 до 0.9 [4]. Недавно аномальное

увеличение константы K_3 было обнаружено и для полимерных жидкких кристаллов [5, 6].

В данной работе исследована температурная зависимость констант упругости продольного K_3 и поперечного K_1 изгибов вблизи фазового перехода $N-S_A$ в нематической фазе фракций гребнеобразного полимера комбинированной структуры, содержащего мезогенные группы в основной и боковых цепях (**ГКП-6,6**)



Цель настоящей работы – проследить влияние ММ и полидисперсности полимера на характер температурной зависимости константы K_3 и на значения критического индекса ρ .

Результаты исследований предпереходных явлений в нематической фазе высокомолекулярной фракции ГКП-6,6 приведены в работе [5]. Как и для низкомолекулярных жидкких кристаллов, для полимерного нематика критическое возрастание K_3 в окрестности перехода $N-S_A$ описывается соотношениями (1) и (2). Однако значение ρ оказалось аномально высоким $\rho = 1.4$, что можно объяснить влиянием полидисперсности полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер синтезировали по методике [12]. Изучено шесть фракций ГКП-6,6. Значения ММ этих фракций, определенные методом высокоэфф-

ММ и температура фазовых переходов фракций ГКП-6,6

Фракция, №	M_n	T_G , К	T_{N-S_A} , К	T_{I-N} , К	ρ
1	4600	373	391	424.5	1.42
2	3500	363	380	142	1.07
3	3000	362	371	407.5	1.25
4	2200	350	361	399	–
5	1500	341	344	386	–
6	900*	343	344	374	–

*Значение ММ приведено по данным седиментационно-диффузионного анализа [14].

фективной микроколоночной эксклюзионной хроматографии, приведены в таблице. Хроматографию проводили на микрогель-хроматографе ХЖ-1309 по методике [13]; элюент хлороформ, колонка фторопласт, 0.5×400 мм; сорбент – ультрастирогель (10^3 Å); скорость элюции 3 мкл/мин; использовали специально изготовленный (Институт аналитического приборостроения РАН) УФ-фотометрический детектор (260 нм). Типичный “полимерный” вид хроматограммы имеют только для самой высокомолекулярной фракции (рис. 1). Для всех остальных фракций ГКП-6,6, характерно разделение хроматограммы на отдельные пики олигомеромологов (рис. 1), что позволило построить калибровочную зависимость $\lg M$ от элюентного объема и достаточно надежно оценить ММ полимера. Как видно из таблицы, все исследованные фракции лежат в олигомерной области, их степень полимеризации P не превышает 7. При этом анализ хроматограмм фракций 2–5 показывает, что они гораздо более узкие по составу, чем исходный образец, и практически всегда состоят из трех соседних олигомеров.

Фазовое поведение фракций ГКП-6,6 исследовали поляризационно-микроскопическим методом. Температуры фазовых переходов изотропный расплав I – нематик T_{I-N} , нематик–смектик A T_{N-S_A} и стеклования T_G сильно зависят от ММ полимера, понижаясь при уменьшении ММ (таблица). Температурный интервал существования нематической фазы практически не зависит от ММ, в то время как температурная область S_A -фазы сужается от 20 до 1 К при уменьшении ММ от 4600 до 900. При этом изменяется и ширина фазового перехода $N-S_A$. Так, для самой высокомоле-

кулярной фракции ширина данного перехода заметно меньше 0.5 К, а для низкомолекулярных фракций она увеличивается до 1 К. Поэтому для фракции с $M_n = 900$ в некотором температурном интервале существуют твердая, смектическая и нематическая фазы.

Примененная в данной работе методика исследования ориентационных упругих деформаций (метод пороговых переходов Фредерикса [15]) подробно описана в работах [16, 17]. Отметим только, что мы использовали кварцевые стекла и линзы с радиусами кривизны 1.51–2.58 см. Для получения однородных гомеотропных текстур поверхность стекол и линз обрабатывали концентрированной серной кислотой и тщательно промывали дистиллированной водой. Измерения проводили в магнитном поле напряженностью до 25000 Э. Деформацию регистрировали оптическим методом, и их картины фиксировали на фотопленку.

При исследовании деформаций гомеотропных слоев непосредственно экспериментально определяемыми величинами являются отношение константы упругости продольного изгиба к удельной диамагнитной анизотропии $K_3/\Delta\chi$ и двойное лучепреломление Δn . Кроме того, полученные зависимости эффективного двойного лучепреломления Δn^* от напряженности приложенного магнитного поля H , использовали для определения отношения констант упругости продольного и поперечного изгибов K_3/K_1 и соответственно величины и температурной зависимости $K_1/\Delta\chi$. При этом мы привлекали выводы теории Saupe [18], количественно описывающей переориентацию директора нематика под действием магнитного поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2–4 показаны полученные для фракций ГКП-6,6 температурные зависимости двойного лучепреломления Δn и отношений $K_1/\Delta\chi$ и $K_3/\Delta\chi$. Значения Δn и $K_3/\Delta\chi$ при температурах $T - T_{I-N} > -25$ К приведены по данным работы [19].

Из рис. 2 видно, что характер зависимости двойного лучепреломления Δn от температуры $T - T_{I-N}$ имеет вид, обычный для нематических жидкких кристаллов: Δn изменяется скачком в точке фазового перехода и затем медленно увеличивается при понижении температуры. Такое изменение двойного лучепреломления обусловлено изменением параметра ориентационного порядка нематика S с температурой. Отметим тот факт, что около перехода $N-S_A$ вид зависимости Δn от T не изменяется. Аналогичный характер изменения

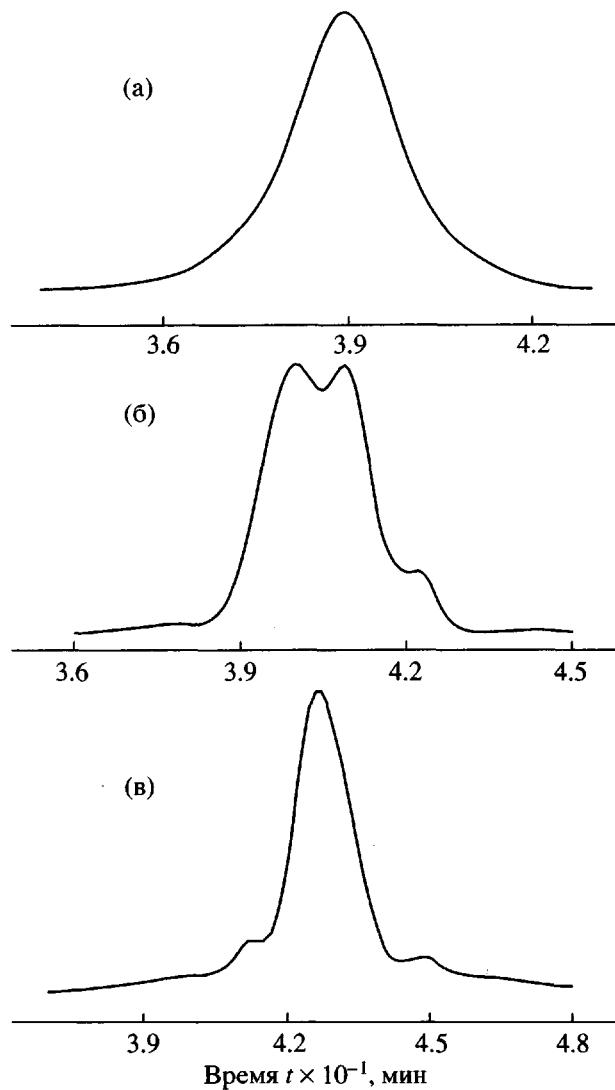


Рис. 1. Хроматограммы фракций 1 (а), 2 (б) и 4 (в) ГКП-6,6.

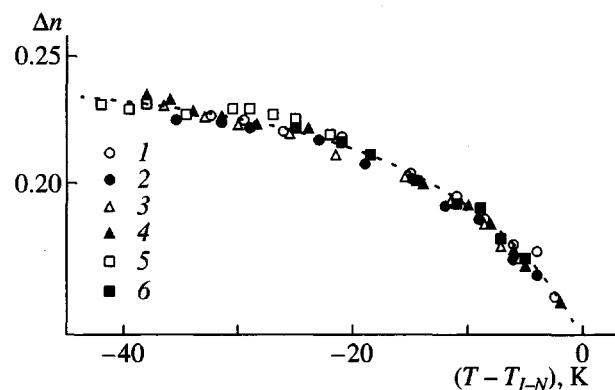


Рис. 2. Температурные зависимости двойного лучепреломления Δn для фракций ГКП-6,6. Номера точек соответствуют номерам фракций в таблице. Штриховая кривая рассчитана по уравнению (3) при значениях параметров, указанных в тексте.

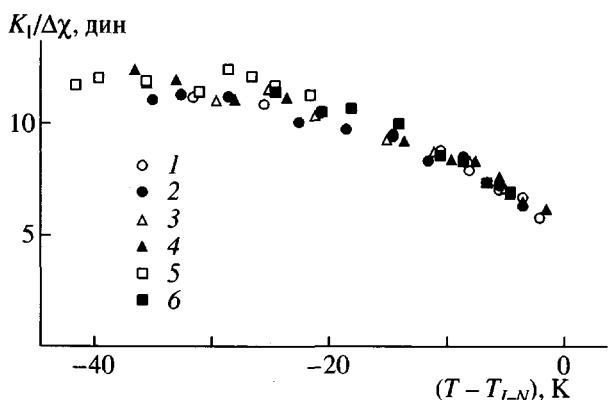


Рис. 3. Зависимости величины $K_1/\Delta\chi$ от температуры $T - T_{I-N}$ для фракций ГКП-6,6. Номера точек соответствуют номерам фракций в таблице.

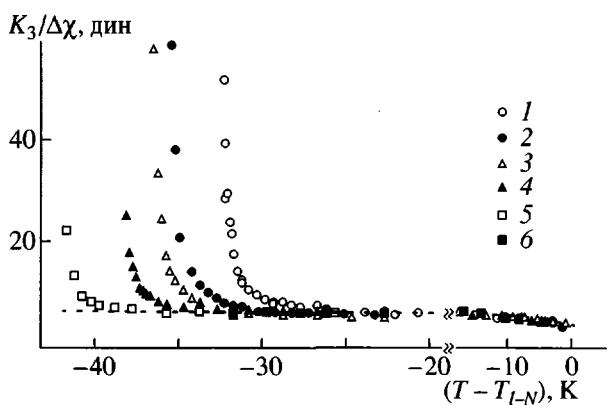


Рис. 4. Зависимости величины $K_3/\Delta\chi$ от температуры $T - T_{I-N}$ для фракций ГКП-6,6. Номера точек соответствуют номерам фракций в таблице. Штриховая кривая – расчетная зависимость $K_3^{(N)}/\Delta\chi$ от температуры. Пояснения в тексте.

с температурой имеет и удельная диамагнитная анизотропия $\Delta\chi$, поскольку эта величина является такой же однозначной функцией параметра порядка нематика, как и его двойное лучепреломление [20].

Температурная зависимость отношения константы упругости поперечного изгиба к удельной диамагнитной анизотропии $K_1/\Delta\chi$ (рис. 3) также имеет обычный “нематический” вид. После скачка при T_{I-N} отношение $K_1/\Delta\chi$ монотонно возрастает при понижении температуры. В соответствии с предсказаниями теории (см. например, работу [8]) в окрестностях фазового перехода $N-S_A$ также не выявлено никаких особенностей в поведении отношения $K_1/\Delta\chi$.

Напротив, для фракций 1–5 исследованного полимера обнаружено критическое возрастание отношения константы упругости продольного изгиба к диамагнитной анизотропии $K_3/\Delta\chi$ при приближении к температуре T_{N-S_A} (рис. 4). Например, для фракции 2 значение $K_3/\Delta\chi$ изменяется почти на порядок при понижении температуры всего на 4 К. Учитывая сказанное выше о температурной зависимости удельной диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$, можно заключить, что обнаруженное возрастание $K_3/\Delta\chi$ обусловлено только изменением величины модуля K_3 . Соответственно для этих фракций аномальный характер температурного изменения константы K_3 полностью соответствует зависимости $K_3/\Delta\chi$ от температуры, представленной на рис. 4.

Для самой низкомолекулярной фракции 6 отношение $K_3/\Delta\chi$ не претерпевает резкого увеличения при приближении к точке фазового перехода $N-S_A$. Данный экспериментальный факт, вероятно, связан с особенностями фазового поведения рассматриваемой фракции, для которой смектическая фаза существует только в трехфазной области вместе с нематической и твердой стеклообразной G фазами. Наличие трехфазной области и, в частности, существование S_A - и G -фаз, по-видимому, нивелирует влияние флуктуаций смектического порядка, и значения константы упругости K_3 “замораживаются” на уровне нематической фазы.

Чтобы выяснить, насколько зависимости $K_3/\Delta\chi$ от температуры, полученные для фракций ГКП-6,6 в предпереходной области, соответствуют теоретическим соотношениям (1) и (2), необходимо учесть вклад собственно нематической константы упругости продольного изгиба $K_3^{(N)}$ в измеряемую величину $K_3/\Delta\chi$. Это достаточно трудная задача, поскольку a priori температурная зависимость $K_3^{(N)}$ неизвестна. Некоторые авторы предполагают, что $K_3^{(N)} \sim S^2$ [1]. Данное соотношение получено в так называемом одноконстантном приближении ($K_1 = K_3$), и для реальных жидких кристаллов оно выполняется тем лучше, чем ближе к единице отношение K_3/K_1 . Однако обычно $K_1 \neq K_3$. В частности, для фракций исследованного в данной работе полимерного нематика K_3/K_1 изменяется от 0.6 до 0.8. Анализ зависимостей $K_3/\Delta\chi$ и Δn от температуры, полученных в области, где флуктуации смектического порядка отсутствуют [19], показал, что для фракций ГКП-6,6 величина отношения $\lg(K_3/\Delta\chi)/\lg(\Delta n)$ лежит в

пределах 1.2–1.4. Следовательно, $K_3^{(N)} \sim S^m$, где m находится в интервале от 2.2 до 2.4, поскольку в первом приближении можно считать, что $\Delta\chi \sim S$ и $\Delta n \sim S$.

Иногда полагают, что в области перехода $N-S_A$ величина $K_3^{(N)}$ практически не зависит от температуры, т.е. $K_3^{(N)} = \text{const}$ [4]. Понятно, что такое предположение справедливо только при значительном удалении от точки перехода $I-N$, где зависимость модулей упругости от температуры становится пренебрежимо слабой. Как видно из рис. 2 и 3, для фракций исследованного полимера даже при $T \rightarrow T_{N-S_A}$ сохраняется достаточно заметная зависимость величин Δn и $K_3/\Delta\chi$ температуры. В связи с этим можно ожидать, что и $K_3^{(N)}$ изменяется с температурой в окрестности перехода $N-S_A$. Следовательно, использование данного приближения некорректно, так как оно может привести к заметной ошибке при определении значения критического показателя степени ρ .

Для определения температурной зависимости $K_3^{(N)}$ мы воспользовались формальным подходом Haller [21]. Проанализировав рефрактометрические данные для большого числа нематиков, Haller показал, что температурную зависимость Δn и соответственно зависимость S от T можно представить в виде

$$\Delta n = \Delta n_0 (1 - \beta T/T_{I-N})^\gamma = \Delta n_0 S, \quad (3)$$

где β и γ – эмпирические параметры. Величины β обычно близки к единице (0.994–0.999), а значения γ лежат в интервале 0.13–0.22 [21]. Величину Δn_0 можно рассматривать как значение двойного лучепреломления вещества в полностью упорядоченном состоянии (при $S = 1$). Уравнение, подобное соотношению (3), справедливо и для температурной зависимости удельной диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$ [22], поскольку $\Delta\chi \sim S$. Мы полагаем, что подход Haller можно применить также и к зависимости отношения $K_3^{(N)}/\Delta\chi$ от температуры.

В исследованном интервале ММ значения отношения $K_3^{(N)}/\Delta\chi$ и двойного лучепреломления Δn не зависят от ММ [19]. Поэтому мы используем соотношения Haller для совокупности данных для фракций 1–6. Обработав их для температурной области, где флуктуации смектического порядка практически отсутствуют ($T_{I-N} - T \leq 25$ К), получаем для зависимости Δn от T следующие значения эмпирических параметров: $\beta = 0.996 \pm 0.001$,

$\gamma = 0.185 \pm 0.004$ и $\Delta n_0 = 0.368 \pm 0.09$. Эти значения γ и β можно подставлять и в соотношения типа (3) для зависимостей параметра порядка S и диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$ от температуры. Для зависимости $K_3^{(N)}/\Delta\chi$ от T значения параметров уравнения (3) оказались следующими: $\beta = 0.999 \pm 0.001$, $\gamma = 0.164 \pm 0.007$ и $(K_3^{(N)}/\Delta\chi)_0 = (11.1 \pm 0.9)$ дин. Полученные зависимости $K_3^{(N)}/\Delta\chi$ и от Δn температуры представлены на рис. 2 и 4 штриховыми линиями.

Полагая, что вид рассматриваемых зависимостей сохраняется и в окрестности перехода $N-S_A$ и подставляя соотношения (3) для $K_3^{(N)}/\Delta\chi$ и $\Delta\chi$ в формулы (1) и (2), легко получить выражение для δK_3

$$\begin{aligned} \delta K_i &= \Delta\chi(K_3/\Delta\chi - K_3^{(N)}/\Delta\chi) = \\ &= \Delta\chi_0(1 - 0.996T/T_{I-N})^{0.185}[K_3/\Delta\chi - \\ &- (K_3^{(N)}/\Delta\chi)_0(1 - 0.999T/T_{I-N})^{0.164}] \sim (T - T^*)^{-\rho} \end{aligned} \quad (4)$$

Зависимости (4) для фракций 1–5 ГКП-6.6 были обработаны по методу наименьших квадратов. При этом варьировали значения T^* и для увеличения надежности $(K_3^{(N)}/\Delta\chi)_0$. Следует отметить, что значение δK_3 можно определить только с точностью до $\Delta\chi_0$ – диамагнитной анизотропии полностью упорядоченного кристалла. Однако изменение этой величины никак не скажется на окончательном значении показателя степени ρ .

Результаты сопоставления экспериментальных данных с соотношением (4) представлены на рис. 5, где зависимости δK_3 от температуры $T - T^*$ построены в двойном логарифмическом масштабе. Для фракций с $M_n > 2500$ экспериментальные точки группируются около прямых (рис. 5а). Их наклон определяет величину критического индекса ρ . Значения ρ приведены в таблице; они лежат в интервале от 1.17 до 1.42, что не согласуется с предсказаниями теории для обеих моделей и намного превосходит величины ρ , полученные для низкомолекулярных жидких кристаллов.

Для фракций с $M_n < 2500$ зависимость $\lg(\delta K_3)$ от $\lg(T - T^*)$ (рис. 5б) ни при каких разумных значениях параметров не может быть экстраполирована прямой линией. Следовательно, хотя для этих фракций и наблюдается резкое аномальное увеличение константы упругости продольного изгиба K_3 вблизи перехода $N-S_A$, оно не может быть адекватно описано в рамках теорий [9–11].

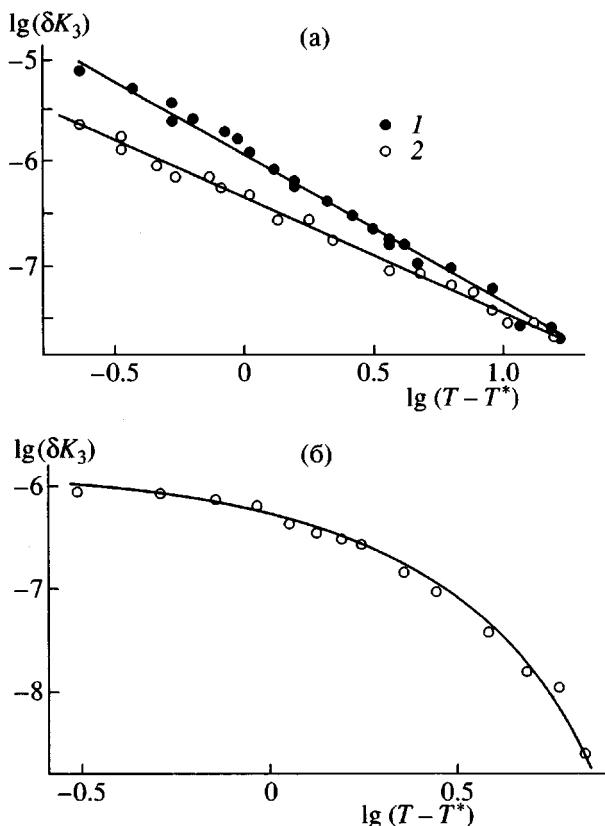


Рис. 5. Зависимости $\lg \delta K_3$ от $\lg(T - T^*)$ для фракций 1 и 2 (а) и 4 (б) ГКП-6,6.

Обнаруженные для исследованных нематиков особенности поведения модуля K_3 в окрестности фазового перехода $N-S_A$, вероятно, могут быть связаны с самой природой полимерных мезофаз. Действительно, полидисперсность высокомолекулярного жидкого кристалла обусловливает, в частности, его неоднородность по температурам фазовых переходов. Это приводит к размытию фазовых переходов. Даже для узких фракций полимера следует говорить не о точке фазового перехода, а об интервале перехода, в котором существуют две (или более) соседние фазы. Ширина таких интервалов зависит как от ММ, так и от полидисперсности образца.

Для исследованных фракций ГКП-6,6 ширина бифазной области $N + S_A$ увеличивается при уменьшении ММ. Это связано с тем, что при уменьшении ММ усиливается зависимость температуры T_{N-S_A} от ММ и соответственно растет неоднородность по температурам фазовых переходов. (Напомним, что практически все изучавшиеся фракции ГКП-6,6 состоят из трех соседних олигомеров.)

Для более высокомолекулярных фракций 1–3 ширина бифазной области, как указывалось вы-

ше, составляет ~ 0.5 К. Существование этой бифазной области приводит к высоким значениям критического индекса ρ . При уменьшении ММ ширина перехода $N-S_A$ увеличивается до более чем 1 К, и обнаруженное повышение модуля продольного изгиба K_3 не может быть количественно описано в рамках существующих теорий. Дальнейшее уменьшение ММ сопровождается сокращением температурного интервала существования смектической фазы. Для самой низкомолекулярной фракции ГКП-6,6 S_A существует только в многофазной области вместе с N - и G -фазами, что, вероятно, способствует исчезновению критического возрастания константы упругости продольного изгиба K_3 .

ВЫВОДЫ

Таким образом, исследования ориентационных упругих деформаций в магнитном поле показали, что поведение высокомолекулярного жидкого кристалла в окрестностях фазового перехода $N-S_A$ определяется ММ и полидисперсностью полимера. Вследствие неоднородности по температурам фазовых переходов T_{N-S_A} на границе нематической и смектической фаз возникает двухфазная область, в которой существуют рассматриваемые фазы. Это сказывается на характере температурной зависимости константы упругости продольного изгиба K_3 . В случае, когда ширина бифазной области невелика (для исследованного полимера менее 0.5 К) поведение ЖК-полимера подобно поведению низкомолекулярных жидкых кристаллов и качественно согласуется с предсказаниями теорий. При увеличении ширины бифазной области (до 1 К) наблюдаются отклонения поведения флуктуационно зависимой части константы K_3 (величины δK_3) от классического. Происходящее при этом уменьшение температурного интервала существования смектической фазы приводит к возникновению трехфазной области $N + S_A + G$, и предпереходные критические явления исчезают.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheung L., Meyer R.B., Gruler H. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. № 6. P. 349.
2. Delaye M., Ribotta R., Durand G. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. № 7. P. 443.
3. Cladis P.E. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. № 19. P. 1200.
4. Филиппов С.К. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб.: Санкт-Петербургский гос. у-т, 1999.

5. Filippov A.P., Zuev V.V. // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 20. № 10. P. 552.
6. Filippov A.P., Lindau J. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999 (in press).
7. Де Же В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982.
8. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
9. McMillan W.L. // Phys. Rev. 1971. V. A4. № 3. P. 1238.
10. McMillan W.L. // Phys. Rev. 1972. V. A6. № 3. P. 937.
11. de Gennes P.G. // Solid State Commun. 1972. V. 10. № 9. P. 753.
12. Reck B., Ringsdorf H. // Macromol. Rapid Commun. 1985. V. 6. № 4. 291.
13. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988.
14. Цветков В.Н., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Цветков Н.В., Зуев В.В., Скороходов С.С., Центель Р., Поташ Ч. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 983.
15. Freedericksz V.K., Zolina V.V. // Z. fur Kristallogr. 1931. B. 79. № 1–4. S. 255.
16. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Степченков А.С., Алимов С.В., Билибин А.Ю., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 700.
17. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 4. С. 672.
18. Saupe A. // Z. Naturforsch. 1960. B. 15a. S. 815.
19. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Центель Р., Поташ Ч. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1137.
20. Tsvetkov V.N. // Acta physicochimica URSS. 1937. V. 7. № 3. P. 865.
21. Haller I. // Prog. Solid-State Chem. 1975. V. 10. P. 2. P. 103.
22. Stannarius R. // Handbook of Liquid Crystals / Eds by Demus D., Goosby J., Gray G.W., Spiess H.-W., Vill V. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. V. 2A. P. 113.

A Critical Behavior of Orientational Elastic Modulus of Polymeric Liquid Crystal in the Vicinity of the Nematic–Smectic Phase Transition

A. P. Filippov, V. V. Zuev, and E. E. Kever

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

Abstract—For the comb-shaped polymer containing mesogenic groups in the backbone and side chains, orientational elastic deformations in the vicinity of a nematic (N)-smectic A (S_A) phase transition were studied using the Freedericksz threshold method under the action of the magnetic field. On approaching the N – S_A transition, the bend elastic constant K_3 dramatically increases, and this increase may be explained by the existence of the smectic-order fluctuations in the N -phase. In this case, the critical behavior is controlled by the molecular mass of the polymer. For the high-molecular-mass fractions, an increase in modulus N – S_A qualitatively agrees with the theoretical predictions; however, the experimental values of critical index ρ are abnormally high. As molecular mass is decreased, the critical change in K_3 does not agree with the theory, whereas, for the lowest molecular mass fraction, all pre-transition phenomena completely disappear. The effect of the polymer molecular mass and polydispersity on the character of the temperature dependence of K_3 in the vicinity of the N – S_A transition is analyzed.