

УДК 541.64:532.13:535.5

ДИНАМИКА ПОРОГОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ФРЕДЕРИКСА И ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ВЯЗКОСТЬ ТЕРМОТРОПНОЙ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ КОМБИНИРОВАННОГО ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА¹

© 2001 г. А. П. Филиппов, Л. Н. Андреева, В. В. Зуев, С. С. Скороходов

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

Поступила в редакцию 28.06.2000 г.

Принята в печать 23.11.2000 г.

Методом пороговых переходов Фредерикса в магнитном поле исследована динамика текстурных превращений в нематической фазе гребнеобразного полимера комбинированной структуры с мезогенными группами как в основной, так и в боковых цепях. Изучены семь фракций с $M = 900\text{--}10200$. Определены значения вращательной вязкости γ_1^* и ее зависимости от температуры и ММ полимера. Показано, что при $M \geq 2000$ энергия активации ориентационных процессов практически не зависит от ММ и в несколько раз превосходит соответствующие величины для низкомолекулярных жидкких кристаллов. Зависимость вращательной вязкости от ММ описывается степенной функцией с показателем степени $\beta = 1.5 \pm 0.1$. Обсуждена конформация макромолекул полимера в нематическом расплаве. Полученные результаты сопоставлены с данными для линейных и гребнеобразных полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее существенным структурным отличием полимерных жидкких кристаллов от обычных низкомолекулярных является то, что в ЖК-полимерах жесткие анизотропные мезогенные группы химически связаны между собой на уровне одной макромолекулы посредством достаточно длинных гибких спиралей. Химическое связывание мезогенных групп, заметно ограничивая подвижность последних, обусловливает специфические свойства ЖК-полимеров, отличающие их от низкомолекулярных мезофаз. Из общих соображений понятно, что влияние полимерной цепи на свойства мезофазы наиболее ярко должно проявляться в динамике процессов переориентации жидкого кристалла под действием внешних полей.

В рамках теории Ericksen–Leslie–Parodi [1–3] гидродинамическое поведение нематических жидкких кристаллов описывается пятью независимыми коэффициентами вязкости. Среди этих коэффициентов наибольшее теоретическое и практическое значение имеет вращательная вязкость γ_1 , связанная с диссипацией энергии при переориентации директора нематика и не имеющая аналога в изотропных фазах. Как показали первые исследования гидродинамических свойств ЖК-полимеров, значения γ_1 для высокомолекулярных нематиков на несколько порядков выше соответствующих величин, получаемых обычно для низкомолекулярных жидкких кристаллов [4–6]. При этом вращательная вязкость ЖК-полимеров сильно зависит от их ММ, быстро увеличиваясь при ее возрастании.

Однако количество экспериментальных работ, посвященных исследованию динамических характеристик ЖК-полимеров, остается весьма ограниченным. Это связано с серьезными трудностями, встающими при изучении полимеров. Отметим прежде всего проблему получения однородных “монодоменных” образцов нематика.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 98-03-33390 и 99-03-33424) и Научной программы СПбНЦ РАН (инициативный проект № 20).

E-mail: afil@mail.macro.ru (Филиппов Александр Павлович).

ММ, температуры фазовых переходов, энергии активации W и E_2^0 и температуры T_0 для фракций ГКП-66

Фракция, №	$M_{D\eta}$	T_{kp} , К	T_{N-SmA} , К	T_{I-N} , К	W, К		T_0 , К	E_2^0 , К
					$\alpha = 1$	$\alpha = 2$		
1	10200	373	391	423.5	14200	12200	340	340
2	9000	371	386	418	—	—	—	—
3	5800	363	380	412.5	12100	10200	320	430
4	5400	362	371	407.5	12700	11400	320	350
5*	4700	364	374	404	14600	12300	310	400
6	2000	352	359	399	13200	11700	310	490
7	900	343	344.5	374	7400	6100	300	160

* Нефракционированный образец.

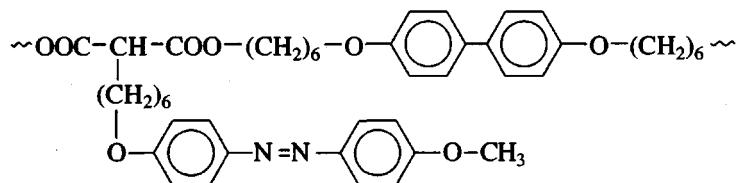
Следует также учитывать то, что длительность ориентационных процессов в ЖК-полимерах может достигать десятков часов, что накладывает технические ограничения на проведение эксперимента.

Для исследования вращательной вязкости полимерных нематиков весьма удобным оказывается изучение динамики пороговых переходов Фредерикаса в магнитном или электрическом полях. Использование плосковогнутых слоев жидкого кристалла облегчает получение образцов с однородно направленным по их объему директором. При этом ориентационные процессы происходят в относительно тонких слоях (толщина слоя z

обычно не превышает 100 мкм), и времена переориентации обычно не превышают 2–3 ч.

Цель настоящей работы – исследование динамики текстурных превращений в полимерном нематике методом пороговых переходов Фредерикаса в магнитном поле, определение величины и температурной зависимости вращательной вязкости ЖК-полимера, а также изучение ее зависимости от ММ.

Для этого были исследованы фракции гребнеобразного “комбинированного” полимера (ГКП-66), мезогенные группы которого расположены как в основной, так и в боковых цепях



Полимер синтезирован по методу [7]. Результаты исследования равновесных магнитооптических и ориентационно упругих свойств ГКП-66 показали, что для его нематической фазы ДЛП Δn , параметр порядка S и константы упругости поперечного K_1 и продольного K_3 изгибов не зависят от ММ [8, 9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В таблице приведены значения $M_{D\eta}$ фракций ГКП-66, определенные при исследовании гидродинамических свойств этих полимеров в разбавленных растворах [10]. Отметим, что значения ММ для ГКП-66 охватывают широкий интервал от олигомерной до полимерной области – число

сегментов Куна изменяется от 1 до 13. В таблице представлены также температуры кристаллизации T_{kp} и фазовых переходов нематик–смектик A T_{N-SmA} и изотропная жидкость–нематик T_{I-N} для исследованных фракций ГКП-66. Наблюдается сильная зависимость температур фазовых переходов от ММ. При этом интервал существования нематической фазы практически не изменяется.

В настоящей работе использована классическая методика исследования пороговых переходов Фредерикса в магнитном поле [11], применение которой для изучения полимеров подробно описано в работах [12, 13]. Исследуемый жидкий кристалл помещается в зазор между плоской и сферической поверхностью кварцевых стекол (использовали линзы с радиусами кривизны 1.51–2.58 см). Вследствие взаимодействия с подложкой в нематике задается однородная ориентация. Для исследованных жидких кристаллов удалось получить гомеотропные текстуры, при которых директор перпендикулярен плоскости стекол. Препарат помещали в печь, позволяющую регулировать температуру T с точностью до 0.5 К, и устанавливали в зазор электромагнита. Образец наблюдали в поляризационный микроскоп в параллельных лучах света, нормальных плоскости слоя нематика. Использовали зеленую линию спектра ртутной лампы с длиной волны $\lambda = 546$ нм. Картины фиксировали на фотопленку.

На рис. 1а приведена поляризационно-микроскопическая картина гомеотропной текстуры исследованного полимера. Поскольку оптическая ось нематика параллельна ходу луча света, препарат не вносит ДЛП, и практически все поле зрения темное. Последнее подтверждает тот факт, что однородная гомеотропная текстура распространяется почти на весь препарат (по крайней мере до толщины слоя $z \sim 200$ мкм).

Под действием магнитного поля, приложенного нормально к директору, в нематике возникают ориентационные упругие деформации, т. е. изменение направления директора. Деформации носят пороговый характер. На рис. 1г четко видна критическая граница, отделяющая недеформированную часть препарата от деформированной. В последней наблюдаются интерференционные кольца – линии равной толщины, соответствующие оптической разности хода, кратной длине волны света λ . Величина эффективного ДЛП Δn^* в деформированном слое нематика легко определяется по соотношению

$$\Delta n^* = m\lambda/z, \quad (1)$$

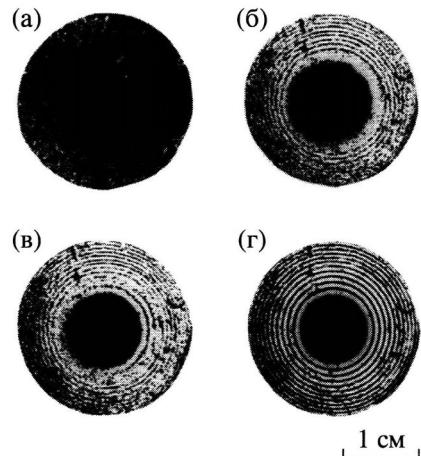


Рис. 1. Поляризационно-микроскопическая картина плосковогнутого слоя полимерного нематика (фракция б при 379 К) в отсутствие (а) и в присутствии (б–г) деформирующего магнитного поля напряженностью $H = 10000$ Э. Снимки сделаны через 60 (б), 120 (в) и 1200 с (г) после включения поля.

где m – отсчитываемый от центра номер интерференционного кольца, соответствующего толщине слоя z .

Используя интерференционные картины деформированного гомеотропного слоя, можно проследить динамику установления равновесной деформации после включения (или изменения напряженности) магнитного поля или ее релаксацию после отключения поля. Делая снимки через некоторые интервалы времени (рис. 1б–1г), фиксировали на фотопленку процессы текстурных переходов после быстрого изменения, включения или выключения поля до достижения нового равновесного состояния. Затем для ряда толщин слоя определяли величину Δn^* и анализировали ее зависимость от времени.

На рис. 2 показано изменение во времени t эффективного ДЛП Δn^* после включения деформирующего поля. Величина Δn^* постепенно возрастает до своего предельного значения при $t \rightarrow \infty$, причем скорость увеличения Δn^* для каждого образца зависит как от его температуры, так и от напряженности H приложенного магнитного поля.

Изменение эффективного ДЛП во времени обусловлено переориентацией директора нематика, т. е. изменением угла $\phi(t)$ между направлением директора в присутствии поля H в момент времени t и его исходным направлением в отсутствие магнитного поля. Например, после включения

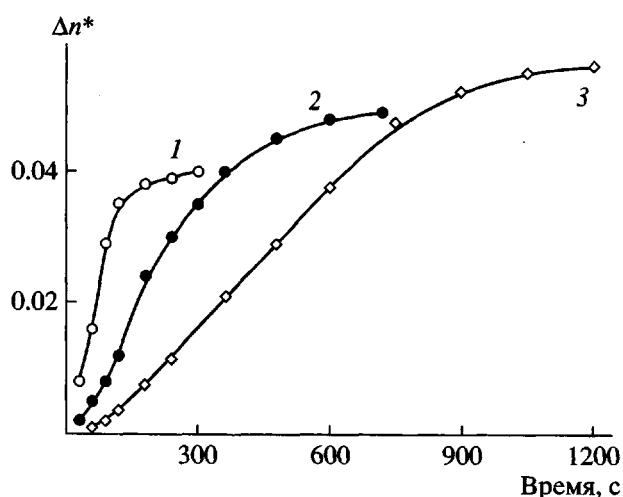


Рис. 2. Зависимости эффективного ДЛП Δn^* от времени после включения магнитного поля для фракции 6 при $T = 392$ (1), 379 (2) и 369 К (3); $H = 5000$ (1), 5500 (2) и 6000 Э (3). Толщина слоя нематика $z = 20$ мкм.

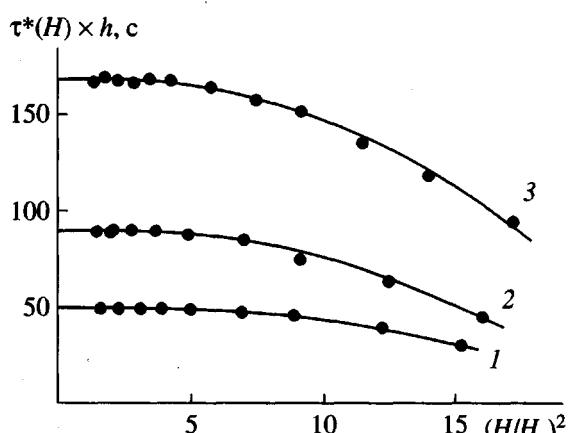


Рис. 3. Зависимости $\tau^*(H) \times h$ от $(H/H_c)^2$ для фракции 1 при 415 (1), 409 (2) и 403 К (3).

деформирующего поля угол переориентации директора $\phi(t)$ увеличивается от нуля при $t = 0$ до своего максимального значения ϕ_m при $t \rightarrow \infty$, вызывая соответствующее изменение величины Δn^* .

Теоретически процесс переориентации директора нематика рассмотрен Pieranski, Brochard и Guyon [14]. В частности, в этой работе показано, что в случае небольших деформаций после включения магнитного поля напряженностью $H > H_c$ (H_c – величина напряженности критического магнитного поля соответствующего толщине z) зна-

чение $\phi(t)^2$ изменяется экспоненциально с постоянной времени τ

$$\begin{aligned} \tau^{-1} &= (\Delta\chi/\gamma_1)(H^2 - H_c^2) = \\ &= (H_c^2 \times \Delta\chi/\gamma_1)(H^2/H_c^2 - 1) = (H_c^2 \times \Delta\chi/\gamma_1) \times h \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\Delta\chi$ – диамагнитная анизотропия единицы объема нематика и γ_1 – его вращательная вязкость. Было показано, что в случае относительно небольшой оптической анизотропии нематика ($\Delta n/n_0 < 15\%$, n_0 – показатель преломления обыкновенного луча) и слабых возмущений директора в первом приближении справедливо соотношение $\phi(t)^2 \sim \Delta n^*$ [14]. Это означает, что величина ДЛП также изменяется экспоненциально со временем. Тогда, анализируя зависимости Δn^* от t , можно получить значения постоянной времени τ и соответственно значения γ_1 .

При этом для деформаций гомеотропных слоев следует говорить о кажущейся вязкости γ_1^* .

Величина γ_1^* меньше значений истинного коэффициента вращательной вязкости γ_1 и сильно зависит от H . Кажущееся уменьшение вязкости нематика обусловлено влиянием так называемых обратных потоков при деформации продольного изгиба, т.е. гидродинамическим течением, вызванным деформацией ориентации. Влияние обратных потоков проявляется тем сильнее, чем больше возмущения. Соответственно отношение γ_1^*/γ_1 уменьшается при увеличении относительной напряженности H/H_c магнитного поля [14].

На рис. 3 приведены зависимости $\tau^*(H) \times h$ от $(H/H_c)^2$ для одной из фракций ГКП-66. Здесь $\tau^*(H)$ – значение постоянной времени, определенное при напряженности деформирующего поля H . Согласно соотношению (2), величина $\tau^*(H) \times h = \tau^*(H) \times (H^2/H_c^2 - 1)$ не должна зависеть от напряженности приложенного магнитного поля. Однако в действительности при уменьшении H величина $\tau^*(H) \times h$ увеличивается (рис. 3). При этом скорость изменения $\tau^*(H) \times h$ постепенно уменьшается, и при $(H/H_c)^2 < 4$ значение $\tau^*(H) \times h$ остается практически постоянным. Такое поведение качественно согласуется с предсказаниями теории [14] о том, что для небольших возмущений (при $H/H_c \rightarrow 1$) противотоки, уменьшающие вязкость, невелики, и относительные изменения γ_1^* с H/H_c пренебрежимо малы. При этом динамика переориентации в рассматриваемой геометрии становится подобной простейшему случаю деформации чистого кручения [14]. В дальнейшем обсуждении будут

использованы только значения вязкости γ_1^* , полученные путем экстраполяции $\tau^*(H)$ к значениям относительной напряженности магнитного поля $H/H_c \rightarrow 1$.

В заключение отметим два обстоятельства. Во-первых, при относительно небольших значениях эффективного ДЛП $\Delta\tau^*$ нематика, точность определения τ^* и γ_1^* резко падает, так как изменение $\Delta\tau^*$ во времени особенно при больших t невелико и часто сопоставимо с величиной экспериментальной ошибки при измерении $\Delta\tau^*$. Следовательно, при увеличении температуры препарата и соответствующем уменьшении $\Delta\tau^*$ возрастает погрешность определения значений коэффициента вращательной вязкости. Во-вторых, необходимо учитывать, что равновесное значение магнитного поля H устанавливается за конечное время, что сказывается на виде зависимостей $\Delta\tau^*$ от t на начальном этапе развития деформации. Это может привести к заметной ошибке при определении τ^* в случае "быстрых" процессов переориентации, т.е. при высоких температурах и для низкомолекулярных образцов. Таким образом, в этих условиях значения γ_1^* иногда следует рассматривать только как оценочные, и учитывать это при анализе экспериментальных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из формулы (2), непосредственно измеряемой величиной является отношение $\Delta\chi/\gamma_1^*$. Следовательно, чтобы найти величину вращательной вязкости γ_1^* , необходимо знать значения диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$. Экспериментальное определение величины и температурной зависимости $\Delta\chi$ остается достаточно трудной задачей даже для низкомолекулярных жидкых кристаллов. Однако значение $\Delta\chi$ можно оценить, используя выводы работы [15], в которой показано, что величина мольной диамагнитной анизотропии $\Delta\chi_\mu$ нематических жидкых кристаллов зависит главным образом от диамагнитной анизотропии ароматических циклов в их молекулах. Учитывая, что для ЖК-полимеров структурной единицей, ответственной за их равновесные свойства, является мономерное звено [16], можно записать

$$\begin{aligned} \Delta\chi &= \Delta\chi_\mu \times \rho/M_0 \times S \approx \\ &\approx N_0 \times \Delta\chi_{\mu-\text{Ph}} \times \rho/M_0 \times S = \Delta\chi_0 \times S, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Delta\chi_{\mu-\text{Ph}}$ – мольная диамагнитная анизотропия фениленовых циклов, N_0 – их число в мономерном звене, ρ – плотность полимера, S – степень

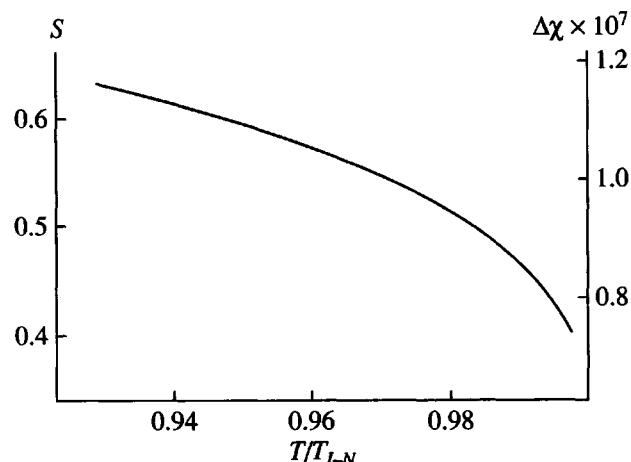


Рис. 4. Температурные зависимости параметра порядка S и удельной диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$ для ГКП-66.

межмолекулярного ориентационного порядка нематика и $\Delta\chi_0$ – удельная диамагнитная анизотропия вещества при $S = 1$.

Точность определения значений $\Delta\chi_0$ по соотношению (3) достаточно высока. Например, для полимерных нематиков, исследованных в работах [17–21], рассчитанные по формуле (3) значения диамагнитной анизотропии отличаются от экспериментальных величин $\Delta\chi_0$ [17–21] не более чем на 15%, что сопоставимо с погрешностью опыта.

Температурная зависимость диамагнитной анизотропии определяется изменением с температурой параметра порядка S . Значения S были определены ранее [8, 9] по результатам исследований ДЛП фракций ГКП-66. Используя формальный подход Haller [22], температурную зависимость параметра порядка можно описать соотношением [9]

$$S = (1 - 0.996 \times T/T_{I-N})^{0.185} \quad (4)$$

Зависимости $\Delta\chi$ и S от T приведены на рис. 4. Отметим, что значения обеих этих величин совпадают для всех исследованных фракций, поскольку и параметр порядка, и диамагнитная анизотропия не зависят от ММ полимера [8]. Полученные таким образом значения $\Delta\chi$ и S были использованы для определения вращательной вязкости γ_1^* по экспериментальным величинам τ^* .

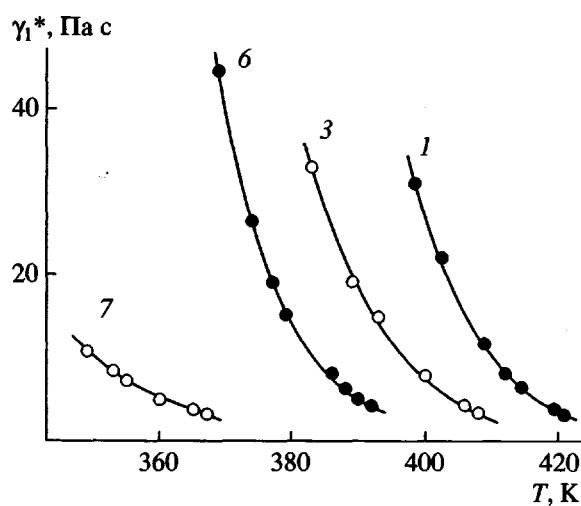


Рис. 5. Температурные зависимости кажущейся вращательной вязкости γ_1^* для фракций ГКП-66. Номера кривых соответствуют номерам фракций в таблице.

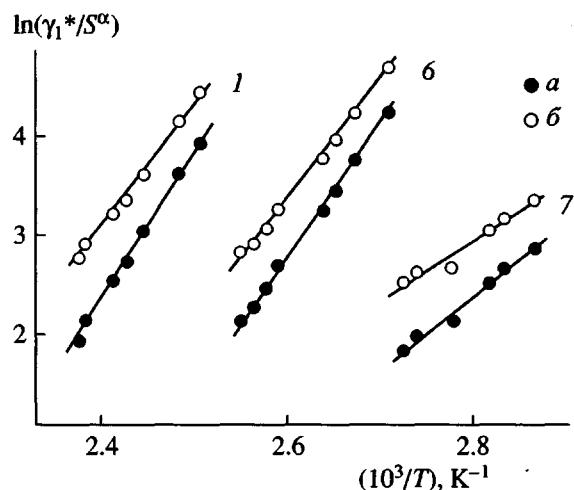


Рис. 6. Зависимости $\ln(\gamma_1^*/S^\alpha)$ от T^{-1} для фракций ГКП-66 при $\alpha = 1$ (а) и 2 (б). Номера кривых соответствуют номерам фракций в таблице.

Зависимость вращательной вязкости от температуры

На рис. 5 значения γ_1^* для некоторых фракций ГКП-66 представлены в зависимости от температуры T . Прежде всего следует отметить, что для исследованного ЖК-полимера вращательная вязкость на несколько порядков превосходит соответствующие величины, получаемые обычно для низкомолекулярных нематиков [23]. Однако при близких значениях ММ и температуры значения γ_1^* для ГКП-66 заметно меньше коэффициентов

вращательной вязкости для линейного полимерного нематика [5] и сопоставимы по порядку величины с γ_1 для гребнеобразных ЖК-полимеров акрилового и метакрилового рядов [6, 24–27].

Как и для низкомолекулярных нематиков, вращательная вязкость всех исследованных образцов ГКП-66 сильно зависит от температуры, быстро увеличиваясь при понижении температуры T (рис. 5). Например, для фракции 2 величина γ_1^* возрастает более чем в 10 раз при изменении температуры всего на 23 К.

Температурная зависимость вращательной вязкости нематических жидких кристаллов в рамках активационной модели описывается законом Аррениуса

$$\gamma_1 \sim S^\alpha \exp(W/T), \quad (5)$$

где W – энергия активации. Показатель степени $\alpha = 1$ для низкомолекулярных веществ с удлиненной цепью сопряжения (например, бифенилы и фенилбензоаты), в то время как для жидких кристаллов, молекулы которых содержат фрагменты с насыщенными связями, $\alpha = 2$ [28]. Для линейного полимера с азоксибензольными мезогенными группами экспериментальные данные лучше описываются соотношением (5) при $\alpha = 2$ [5].

Анализ показал, что активационная модель справедлива для нематиков с не очень широким (обычно до 40 К) интервалом существования мезофазы. При этом для низкомолекулярных соединений абсолютное значение γ_1 определяется плотностью молекулярной упаковки, а энергия активации – энергией межмолекулярного взаимодействия в жидким кристалле [23].

Рисунок 6 иллюстрирует результат применения закона Аррениуса к температурной зависимости γ_1^* для исследованных ЖК-полимеров. На этом рисунке для ряда фракций представлены зависимости $\ln(\gamma_1^*/S^\alpha)$ от $1/T$. Видно, что экспериментальные точки группируются около прямых. При этом анализ экспериментальных данных не позволяет сделать выбор в пользу какого-либо значения α . Величина коэффициента корреляции R для обоих значений α близка к 0.999. Для некоторых фракций R больше при $\alpha = 1$, для остальных – при $\alpha = 2$, причем систематического изменения R с ММ не наблюдается. Возможно, данный факт связан с двойственной природой исследованного ЖК-полимера, в макромолекулах которого сочетаются мезогенные группы различного типа, расположенные к тому же как в основной, так и в боковых цепях.

Наклон прямых рис. 6 определяет энергию активации W , значения которой при $\alpha = 1$ и 2 приведены в таблице. В обоих случаях для фракций с $M_{D\eta} \geq 2000$ получены большие значения $W = 10000-15000$ К, что в 2-5 раз больше величин W , типичных для низкомолекулярных нематиков [23]. При этом такие значения W близки к величинам энергии активации, определенным для линейного ($W \sim 9000$ К) [5] и гребнеобразного ($W \sim 14000$ К) [4] полимеров.

Как видно из таблицы, при $M_{D\eta} \geq 2000$ энергия активации практически не зависит от ММ полимера. Аналогичный результат при близких значениях ММ был получен и для линейного ЖК-полимера [5]. Однако в случае исследованного полимера при переходе к самой низкомолекулярной фракции наблюдается резкое уменьшение энергии W , значение которой приближается по величине к W для низкомолекулярных жидкокристаллов. Такое поведение не представляется странным, если учесть, что фактически фракция 7 ГКП-66 представляет собой смесь гомологов со степенями полимеризации 1, 2 и 3 [9].

Часто для анализа температурной зависимости вращательной вязкости используют так называемую модель свободного объема, в рамках которой она описывается соотношением

$$\gamma_1 \sim \exp[E_0/(T - T_0)] \quad (6)$$

Здесь $E_0/(T - T_0)$ – флюктуационный свободный объем и T_0 – температура “замерзания” директора. Для низкомолекулярных нематиков обычно $T_0 \approx T_g + 50$, где T_g – температура стеклования.

Применение соотношения (6) к исследованному нами ЖК-полимеру приводит к неразумно низким значениям $T_0 \sim 20-50$ К. Вероятно, это связано с узким интервалом существования нематической фазы фракций ГКП-66, в то время как рассматриваемая модель обычно хорошо описывает поведение жидкокристаллов с широким интервалом нематической фазы и достаточно низкими температурами стеклования T_g . Возможно, в этом проявляется также влияние полимерной цепи или наличия мезогенных групп в основной цепи, поскольку для линейного полимера, исследованного в работе [5], уравнение (6) также неудовлетворительно описывает температурную зависимость вращательной вязкости.

В рамках молекулярно-статистического подхода Diogo и Martins [29] усовершенствовали

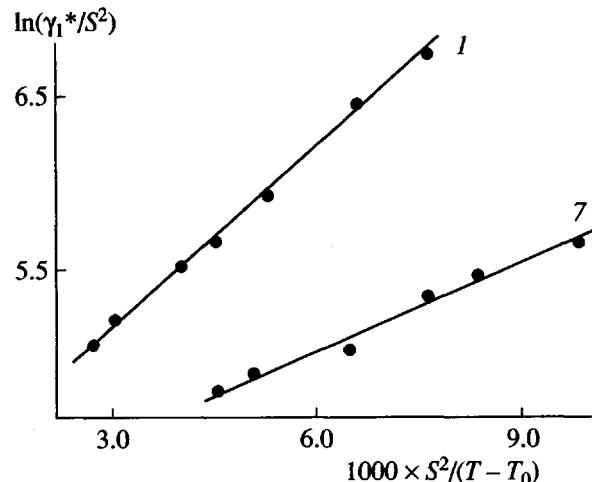


Рис. 7. Зависимости $\ln(\gamma_1^*/S^2)$ от $S^2/(T - T_0)$ для 1 и 7 фракций ГКП-66.

уравнение (6), предложив учесть зависимость энергии активации от параметра порядка

$$\gamma_1 \sim S^2 \times \exp[E_2/(T - T_0)], \quad (7)$$

где $E_2 = S^2 \times E_2^0$. Применение соотношения (7) к температурным зависимостям вращательной вязкости фракций ГКП-66 (рис. 7) приводит к разумным значениям T_0 (таблица). При этом температура T_0 медленно убывает при уменьшении ММ полимера, и это убывание коррелирует с изменением температур фазовых переходов T_{I-N} и T_{kp} . Что касается энергий активации E_2^0 , то ее величина несколько меньше значений для низкомолекулярных [23] и полимерных [5] жидкокристаллов и не зависит от ММ при $M_{D\eta} \geq 2000$. Как и для аррениусовой модели, энергия активации для низкомолекулярной фракции ГКП-66 оказывается заметно меньшей, чем для остальных образцов.

Анализируя температурную зависимость вращательной вязкости, следует учитывать то обстоятельство, что для всех исследованных фракций ГКП-66 помимо нематической (N) характерно существование смектической A -фазы (SmA). Как известно, в нематической фазе вблизи фазового перехода $N-SmA$ возникают зародыши ближнего смектического порядка. Флюктуации смектического порядка могут привести к аномальным температурным зависимостям ряда характеристик нематика, в частности его вращательной вязкости [30]. Это может в принципе сказаться на результатах проведенного анализа экспериментальных данных. Однако в случае исследованного ЖК-полимера приведенные результаты получены в об-

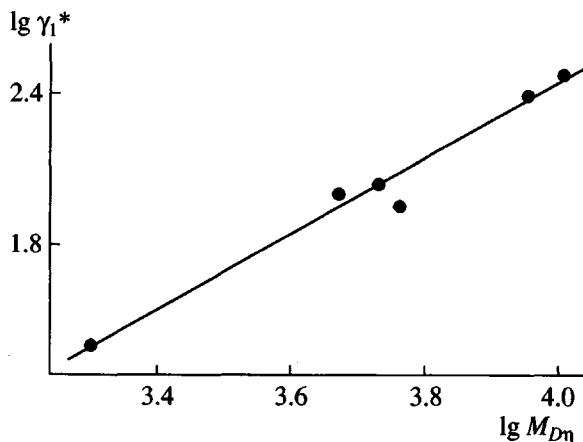


Рис. 8. Зависимость $\lg \gamma_1^*$ от $\lg M_{D\eta}$ для ГКП-66 при 399 К.

ласти, где флюктуации смектического порядка практически отсутствуют. Все эксперименты проводили при $T \geq T_{N-SmA} + 5$, а количественно влияние смектического упорядочения в нематике начинает проявляться при более низких температурах [30].

Зависимость вращательной вязкости от ММ полимера

Отличительной особенностью гидродинамических свойств ЖК-полимеров является зависимость коэффициентов вязкости от ММ. Как показали теоретические исследования [31–33], зависимость вращательной вязкости полимерного нематика от ММ может быть описана общим соотношением

$$\gamma_1 \sim M^\beta \quad (8)$$

Значение показателя степени β определяется как жесткостью полимерной цепи и ее конформацией, так и топологией упаковки макромолекул в нематическом расплаве. Наибольшее значение $\beta = 6$ предсказывается для жестких стержнеобразных молекул [31]. При переходе к полужестким полимерам следует ожидать уменьшения показателя степени до $\beta = 2$ для расплава практически полностью вытянутых макромолекул [32, 33]. Нарушения вытянутой конформации (появление изгибов, складок, "шпилек" и т.п.) приводят к значению $\beta = 1$ [32]. В случае гибкоцепных полимеров существенную роль начинают играть переплетение и зацепление молекулярных клубков, и $\beta = 3$ [32].

Очевидно, что сопоставление значений вращательной вязкости для разных фракций следует

проводить при фиксированной температуре T препарата. Однако в случае высокомолекулярных жидких кристаллов это не всегда удается. Например, для исследованного полимера температуры фазовых переходов сильно зависят от ММ, и интервалы существования N -фазы перекрываются не полностью. В частности, фракция 7 имеет общую температурную область нематической фазы практически только с соседней фракцией 6. Поэтому анализ зависимости γ_1^* от ММ для ГКП-66 проведен нами в области $M_{D\eta} \geq 2000$ при 399 К.

На рис. 8 в логарифмическом масштабе построена зависимость кажущейся вращательной вязкости γ_1^* от ММ полимера. Данная зависимость хорошо аппроксимируется прямой линией, наклон которой определяет значение показателя степени β в уравнении (8): $\beta = 1.5 \pm 0.1$. Таким образом, экспериментальное значение β лежит между величинами, предсказываемыми теорией для расплавов полужестких макромолекул в вытянутой и частично свернутой конформациях [32, 33]. Учитывая значения ММ фракций и величину равновесной жесткости ГКП-66, определенную методами молекулярной гидродинамики в разбавленных растворах (длина сегмента Куна $A \sim 3$ нм [10]), можно заключить, что макромолекулы рассматриваемых фракций состоят из 3–13 сегментов. Следовательно, для этих фракций можно ожидать относительно свернутую конформацию основной цепи. Помимо прочего, нарушению вытянутой конформации макромолекул ГКП-66 может способствовать их сложная структура – наличие длинных и массивных боковых групп, соизмеримых для низкомолекулярных фракций по размеру с основной цепью. Таким образом, полученное значение β представляется разумным и соответствующим возможной конформационной упаковке макромолекул ГКП-66 в нематическом расплаве.

При близких температурах значения β для ГКП-66, заметно больше соответствующих величин для гребнеобразных полимеров акрилового и метакрилового рядов [24–27]. Для последних $\beta \sim 0.8$ в области $T = 380$ –400 К. Это различие качественно согласуется с предсказанием теории, так как ММ полимеров, исследованных в работах [24–27], заметно выше, чем ММ для изучавшихся нами фракций ГКП-66, и для макромолекул этих гребнеобразных полимеров можно ожидать более свернутых конформаций. Однако для линейного ЖК-полимера при близких ММ найдено, что $\beta \sim 4.7$ [5]. Соответственно авторы [5] предполагают, что молекулы исследованного ими полимера име-

ют сильно вытянутую конформацию, может быть, близкую к стержнеобразной. В отличие от ГКП-66 сохранению такой конфигурации, вероятно, способствует линейная структура полимера, отсутствие в нем боковых групп.

В заключение отметим, что при переходе от фракции 6 к фракции 7 величина γ_1^* изменяется более чем в 10 раз (при 368 К), т. е. можно предположить, что при этом показатель степени увеличивается до $\beta \sim 3$. По-видимому, в этом интервале ММ (от 2000 до 900) происходит значительная конфигурационная перестройка. На это же указывают обсуждавшиеся выше резкие изменения энергий активации в рассматриваемом интервале ММ.

ВЫВОДЫ

Анализ полученных экспериментальных результатов показывает, что для полимерных нематиков сохраняются основные физические закономерности процессов переориентации под действием магнитного поля, справедливые для низкомолекулярных жидкых кристаллов. При этом в ЖК-полимере переориентация происходит по сложному механизму движения жестких мезогенных групп, которое коррелировано соединяющими их гибкими спейсерами. Наличие полимерной цепи приводит к замедлению динамических процессов в жидком кристалле и к увеличению энергии активации переориентационных процессов.

Для исследованного ЖК-полимера зависимости вращательной вязкости от температуры лучше описываются уравнением Аррениуса в рамках активационной модели. Модель свободного объема более или менее адекватно отображает реальные процессы только в предположении зависимости энергии активации от степени межмолекулярного ориентационного порядка.

Анализ зависимости вращательной вязкости от ММ позволяет заключить, что в нематическом расплаве для макромолекул исследованного полимера характерна достаточно вытянутая конформация. Вероятно, нарушения вытянутости основной цепи ГКП-66 в значительной степени обусловлены комбинированной структурой – наличием мезогенных групп как в основной, так и в боковых цепях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Erickson J.L. // Physics Fluids. 1966. V. 9. № 5. P. 1205.
2. Leslie F.M. // Arch. Ret. Mech. Anal. 1968. V. 28. № 2. P. 265.
3. Parodi O. // J. Phys. 1970. V. 31. № 6. P. 581.
4. Casagrande C., Veyssie M., Weill C., Finkelmann H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst., Lett. 1983. V. 92. P. 49.
5. Esnault P., Valino F., Martins A.F., Kumar S., Blumstein A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 153. P. 143.
6. Строганов Л.Б., Прохоров А.Н., Галиуллин Р.А., Киреев Е.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 146.
7. Reck B., Ringsdorf H. // Makromol. Rapid Commun. 1985. V. 6. № 4. P. 291.
8. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Центель Р., Потиш Х. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1137.
9. Филиппов А.П., Зуев В.В., Кевер Е.Е. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1145.
10. Цветков В.Н., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Цветков Н.В., Зуев В.В., Скороходов С.С., Центель Р., Потиш Х. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 983.
11. Freedericksz V.K., Zolina V.V. // Z. für Kristallogr. 1931. B. 79. № 1–4. S. 255.
12. 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.
13. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 4. С. 672.
14. Pieranski P., Brochard F., Guyon E. // J. Phys. 1973. V. 34. № 1. P. 35.
15. Цветков В.Н., Сосновский А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1943. Т. 13. № 9/10. С. 353.
16. Филиппов А.П., Lindau J. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1138.
17. Noel C., Monnerie L., Achard M.F., Hardouin F., Sigaud G., Gasparoux H. // Polymer. 1981. V. 22. № 5. P. 578.
18. Sigaud G., Yoon D.Y., Griffin A.C. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 6. P. 875.
19. Achard M.F., Sigaud G., Hardouin F., Weill C., Finkelmann H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst., Lett. 1983. V. 92. № 3/4. P. 111.
20. Esnault P., Galland D., Valino F., Blumstein R.B. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 9. P. 3734.
21. Furuya H., Abe A., Fuhrmann K., Ballauff H., Fischer E.W. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2999.
22. Haller I. // Prog. Solid-State Chem. 1975. V. 10. Pt. 2. P. 103.
23. Беляев В.В. // Успехи химии. 1989. Т. 18. № 10. С. 1601.

24. Рогунова М.А., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 46.
25. Барматов Е.Б., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 165.
26. Штилле В., Штробл Г.Р. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1771.
27. Барматов Е.Б., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 848.
28. Беляев В.В., Иванов С.А., Гребенкин М.Ф. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 6. С. 1160.
29. Diogo A.C., Martins A.F. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 66. P. 133.
30. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
31. Kuzuu N., Doi M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1984. V. 53. № 3. P. 1031.
32. De Gennes P.G. // Polymer Liquid Crystals / Ed. by Ciferri A., Krigbaum W.R., Meyer R.B. New York; London: Acad. Press, 1982. Ch. 5. P. 115.
33. Meyer R.B. // Polymer Liquid Crystals / Ed. by Ciferri A., Krigbaum W.R., Meyer R.B. New York; London: Acad. Press, 1982. Ch. 6. P. 133.

Dynamics of the Fréedericksz Threshold Transitions and the Rotational Viscosity of a Thermotropic Nematic Phase of a Complex Comb-Shaped Polymer

A. P. Filippov, L. N. Andreeva, V. V. Zuev, and S. S. Skorokhodov

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

Abstract—The dynamics of texture transformations in the nematic phase of a comb-shaped polymer possessing a complex structure with mesogenic groups in both main and side chains was studied by method of the Fréedericksz threshold transitions in a magnetic field. The rotational viscosity γ_1^* was determined and studied as a function of the temperature and molecular mass M for seven polymer fractions with $M = 900\text{--}10200$. It was found that the activation energy for the polymer orientation for $M > 2000$ is virtually independent of the molecular mass and is several times greater than the values typical of the low-molecular-mass liquid crystals. Dependence of the rotational viscosity on the molecular mass is described by a power function with the exponent $\beta = 1.5 \pm 0.1$. The conformation of macromolecules in a nematic melt is discussed. The results are compared to the analogous data available for linear and other comb-shaped polymers.