

УДК 541.64:535.5:532.51

## ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОГЕННЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ И РАСПЛАВАХ<sup>1</sup>

© 2001 г. С. Г. Полушкин\*, А. Б. Мельников\*, Г. Е. Полушкина\*,  
Е. Б. Барматов\*\*, В. П. Шибаев\*\*, А. В. Лезов\*, Е. И. Рюмцев\*

\*Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета  
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

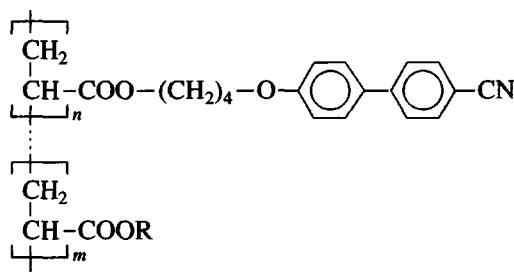
Поступила в редакцию 11.09.2000 г.  
Принята в печать 23.11.2000 г.

Исследованы гидродинамические и электрооптические свойства гребнеобразных ЖК-сополимеров, содержащих цианобифенильные мезогенные группы и 0.7–73 мол. % звеньев акриловой кислоты в растворах в ТГФ и в изотропных расплавах. Установлено, что степень полимеризации в сополимерах не зависит от их состава и лежит в интервале 32–93. Степень свернутости макромолекул сополимеров возрастает по мере увеличения в составе молекул доли звеньев акриловой кислоты. Электрическое ДЛП в растворах обусловлено ориентацией полярных цианобифенильных групп сополимеров. Постоянная Керра уменьшается с ростом содержания акриловой кислоты в сополимерах. Исследованы температурные зависимости постоянной Керра и времени релаксации флуктуаций ориентационного порядка в окрестности фазового перехода изотропная жидкость–нематический жидкий кристалл. Резкое возрастание времени дипольной ориентации, а также времени релаксации флуктуаций ориентационного порядка при повышении содержания звеньев акриловой кислоты, указывает на влияние водородных связей на динамические характеристики сополимеров.

### ВВЕДЕНИЕ

Влияние сильных внутри- и межмолекулярных взаимодействий на физико-химические свойства полимеров в растворах и в блоке является предметом активных исследований в современной физике ВМС [1, 2]. К настоящему времени установлены механизмы, определяющие влияние состава и структуры ионогенных полимеров на размеры и конформацию макромолекул, изучено строение их ассоциатов. Существенно меньшее число работ посвящено исследованию мезоморфных свойств ионогенных ЖК-полимеров и сополимеров.

Недавно [3] были описаны гребнеобразные ЖК-сополимеры АК, макромолекулы которых содержали наряду с мезогенными цианобифенильными группами звенья акриловой кислоты, способные к образованию водородных связей. Изучение фазового состояния сополимеров показало, что они сохраняют способность к образованию ЖК-упорядочения при содержании групп акриловой кислоты 3–64 мол. % [3].



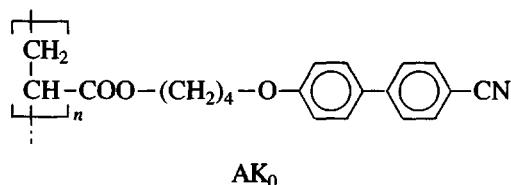
Здесь R = H (АК) и CH<sub>3</sub> (МА).

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33405 и 00-03-33082) и фонда INTAS (грант 99-00365).

E-mail: polushin@paloma.spbu.ru (Полушкин Сергей Георгиевич).

E-mail: barmatov@libro.genebee.msu.su (Барматов Евгений Борисович).

Ранее [4] было исследовано равновесное электрическое ДЛП (ЭДЛ, эффект Керра) и динамика эффекта Керра в изотропных расплавах гребнеобразных ЖК-полимеров АК<sub>0</sub>, содержащих в боковой цепи цианобифенильные мезогенные группы.



Было установлено, что вариация длины цепи полимерной молекулы не влияет на равновесное ДЛП и динамику ЭДЛ изотропных расплавов ЖК-полимеров.

Основной задачей настоящей работы является изучение влияния звеньев АК на конформационные и электрооптические характеристики молекул ЖК-сополимеров АК в растворах, а также на релаксацию ЭДЛ их расплавов в окрестности фазового перехода изотропная жидкость—нematicический жидкий кристалл. Для сравнения были выполнены исследования молекулярных и мезоморфных свойств сополимеров МА с метиловым эфиром акриловой кислоты, не способных к образованию водородных связей. В работе использованы методы вискозиметрии, изотермической диффузии, электрического ДЛП и метод вязкоупругой деформации тонкого однородного слоя нематического жидкого кристалла.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез всех исследованных в работе сополимеров осуществляли методом радикальной сополимеризации мезогенных (цианобифенильных) и немезогенных (акриловая кислота, метилакрилат) мономеров в абсолютном ТГФ [3]. Состав сополимеров  $\phi = m/(m + n)$  определяли по данным элементного анализа.

Для изучения молекулярных характеристик сополимеров различного состава, а также поликариловой кислоты (ПАК) в качестве растворителя использовали предварительно перегнанный ТГФ квалификации х. ч. с вязкостью  $\eta_0 = 0.44 \text{ сП}$ , плотностью  $\rho_0 = 0.889 \text{ г}/\text{см}^3$  и показателем преломления  $n = 1.407$  при 294 К. Растворы полимера и сополимеров в ТГФ готовили при комнатной температуре.

Вязкость растворов сополимеров в ТГФ измеряли при 294 К с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда со временем истечения растворителя 36 с.

Изотермическую диффузию в растворах сополимеров исследовали на поляризационном диффузометре [5] при 298 К в кюветах с длиной оптического пути 1 и 5 см в диапазоне концентраций растворов 0.07–0.30 г/дл. Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  рассчитывали из наклона зависимости дисперсии диффузионной границы от времени. Инкременты показателя преломления  $\Delta n/\Delta c$  определяли по площади, ограниченной интерференционной кривой.

ЭДЛ растворов сополимеров измеряли нулевым компенсационным методом при 294 К [6]. В качестве ячейки Керра использовали стеклянную трубку с впаянными в нее титановыми электродами длиной 3 см и с зазором между ними 0.02 см. К торцам трубки были приклейены кварцевые стекла.

Изучение ЭДЛ в изотропных расплавах сополимеров проводили в открытой ячейке Керра с плоскими алюминиевыми электродами длиной 0.4 см [7]. Полимерный расплав удерживался в зазоре шириной 0.03 см капиллярными силами. Применили электрические поля в форме радио- (напряженностью до 25 кВ/см) и прямоугольных импульсов (длительность не более 0.5 с и напряженностью до 30 кВ/см). Частоту заполнения радиоимпульсов изменяли от 200 Гц до 10 МГц. Равновесный эффект Керра, а также дисперсию ЭДЛ при изменении частоты электрического поля измеряли компенсационным методом с использованием поворотного эллиптического компенсатора [6]. Переходные процессы, возникающие в расплавах ЖК-сополимеров при включении и выключении прямоугольно-импульсного поля регистрировали путем запоминания импульса фототока на экране осциллографа. При этом квадрат приведенного ЭДЛ  $\Delta n(t)/\Delta n_0$  ( $\Delta n_0$  – равновесное ДЛП,  $t$  – время) соответствует величине приведенного фототока  $I(t)/I_0$  [4].

Времена релаксации вязкоупругой деформации расплава нематического жидкого кристалла после выключения электрического поля определяли из зависимости ДЛП от времени. Использовали однородно ориентированные слои сополимеров толщиной 30 мкм с планарной ориентацией нематического директора, заключенные между плоскими стеклами с прозрачным электропроводящим покрытием. Поляризованный свет гелий-неонового лазера проходил через слой в направлении, нормальному к плоскости.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационные зависимости приведенной вязкости  $\eta_{\text{пр}}$  (рис. 1) хорошо аппроксимировались

прямymi линиями, экстраполяция которых к бесконечному разбавлению позволила определить значение характеристической вязкости  $[\eta]$  для всех образцов исследованных сополимеров (табл. 1). Полученные значения  $[\eta]$  практически не зависят от состава сополимера.

Коэффициенты поступательной диффузии  $D$  молекул гомополимера ( $\text{AK}_0$ ) и сополимеров (рис. 1) в пределах погрешности эксперимента не зависели от концентрации раствора  $c$  и не обнаруживали тенденций к изменению при вариации состава макромолекул (табл. 1). Напротив, значения инкремента показателя преломления  $\Delta n/\Delta c$  образцов сополимеров  $\text{AK}$ , определенные из диффузионных исследований, плавно менялись в зависимости от состава и лежали в интервале между значением показателя преломления  $n$  для гомополимера  $\text{AK}_0$  и ПАК (табл. 1).

Линейная концентрационная зависимость приведенной вязкости  $\eta_{\text{пр}}$  и ее отсутствие для коэффициентов поступательной диффузии  $D$  показывают, что в исследованном интервале концентраций растворов сополимеры являются индивидуальными соединениями, не образующими межмолекулярных ассоциатов и не диссоциирующими на отдельные компоненты.

Степень полимеризации  $Z$  образцов оценивали по соотношению [5]

$$Z = (A_0 T / \eta_0)^3 [\eta]^{-1} D^{-3} M_0^{-1}$$

Здесь  $T$  – температура,  $\eta_0$  – вязкость растворителя,  $A_0$  – гидродинамический инвариант, величину

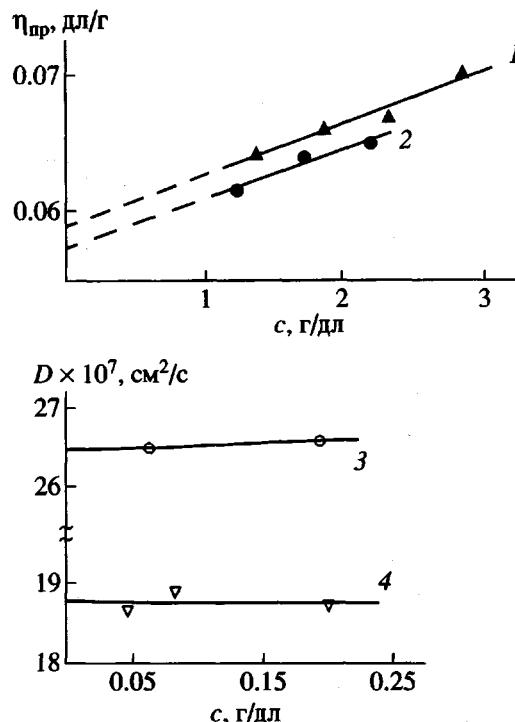


Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости  $\eta_{\text{пр}}$  для растворов сополимеров в ТГФ для образцов  $\text{AK}_4$  (1),  $\text{AK}_5$  (2) и коэффициентов поступательной диффузии  $D$  для образцов  $\text{AK}_6$  (3),  $\text{AK}_0$  (4).

которого для гребнеобразных полимеров принимали равной  $(3.2 \pm 0.2) \times 10^{-10}$  эрг/К моль $^{1/3}$  [5]. ММ повторяющегося звена сополимера  $M_0$  рассчитывали исходя из его состава  $\phi$  и ММ цианоби-

Таблица 1. Молекулярные характеристики ЖК-сополимеров  $\text{AK}$ ,  $\text{MA}$  в тетрагидрофуране

Образец	Состав сополимеров $\phi$ , мол. %	$\Delta n/\Delta c$	$[\eta]$ , см $^3$ /г (294 К)	$D \times 10^7$ , см $^2$ /с (298 К)	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$Z$	$L/A$	$K_E \times 10^{10}$ , см $^5$ /г (300 В) $^2$ (294 К)
$\text{AK}_0$	0	0.168	5.8	18.9	25.9	80	5.2	4.9
$\text{AK}_2$	9	0.163	5.8	25.0	11.2	38	2.9	5.0
$\text{AK}_3$	18	0.158	6.2	23.1	13.3	49	4.4	3.9
$\text{AK}_4$	33	0.153	5.9	28.0	7.9	32	3.5	3.7
$\text{AK}_5$	43	0.147	5.8	25.0	11.2	50	6.1	3.5
$\text{AK}_6$	52	0.137	5.8	26.5	9.4	47	6.3	–
$\text{AK}_7$	63	0.127	5.8	25.0	11.2	67	10.0	–
$\text{AK}_8$	73	0.107	6.5	23.0	12.9	93	15.1	1.7
ПАК	100	0.070	6.4	27.0	8.1	112	22.4	–
$\text{MA}_1$	10	0.162	5.8	32.0	5.4	17	1.3	–
$\text{MA}_2$	20	0.155	6.0	27.5	7.7	27	2.5	–
$\text{MA}_3$	30	–	6.1	32.0	5.1	19	2.0	–
$\text{MA}_4$	35	0.146	6.0	27.5	7.7	30	3.4	3.7

фенильного мономерного звена  $M_{ЦБ}$  и ПАК ( $M_{ПАК}$ ) по формуле

$$M_0 = \phi M_{ЦБ} + (1 - \phi) M_{ПАК}$$

Величина  $Z$  исследованных образцов практически не меняется при увеличении доли АК в составе молекул сополимера. Степень полимеризации молекул сополимеров  $MA_1-MA_4$ , содержащих метилакрилатные группы оказалась меньше, чем у сополимеров  $AK_2-AK_8$  и не зависела от состава сополимеров (табл. 1).

Сравнительно невысокое значение степени полимеризации  $Z$  гомополимера  $AK_0$  и сополимеров АК не позволяет оценить величину их равновесной жесткости, используя данные вискозиметрических измерений. Исключение может составить лишь ПАК, степень полимеризации молекул которой близка к 100. Величину равновесной жесткости  $S$  молекул ПАК в ТГФ, характеризуемую числом мономерных звеньев в сегменте Куна, можно оценить с использованием соотношения Флори [8]

$$S = M_L ([\eta]/\Phi_\infty)^{2/3} M^{-1/3} \lambda^{-1},$$

где  $M_L$  – ММ единицы длины цепи,  $\lambda$  – длина проекции мономерного звена на направление полностью вытянутой цепи ( $\lambda = 0.25$  нм),  $\Phi_\infty$  – постоянная Флори. Рассчитанная по экспериментальному значению характеристической вязкости  $[\eta]$  величина  $S_{ПАК}$  оказалась равной 5 и совпала со значением  $S$ , определенным для молекул ПАК в диоксане [9]. Равновесная жесткость  $S_{ЦБ}$  молекул полимера с цианобифенильными боковыми группами, согласно литературным данным [5], близка к 15. Если предположить, что исследованные сополимеры являются статистическими, то величину равновесной жесткости их молекул можно рассчитать, используя принцип аддитивности гибкости [5, 8]:

$$1/S = \phi/S_{ЦБ} + (1 - \phi)/S_{ПАК}$$

Рассчитанные таким образом значения  $S$  монотонно уменьшаются от 15 до 5 по мере возрастания в составе молекул сополимеров доли акриловой кислоты. Это приводит к некоторому возрастанию степени свернутости  $L/A$  ( $L$  – контурная длина цепи,  $A = S\lambda$  – длина сегмента Куна) цепи молекул сополимеров по мере увеличения в их составе числа акриловых групп (табл. 1). Однако только для сополимеров, содержащих максимальное число COOH групп (образцы  $AK_7$  и  $AK_8$ ), величина  $L/A$  приближается к степени свернутости клубкообразных макромолекул. Степень свернутости молекул сополимеров с метилакри-

латом (табл. 1, образцы  $MA_1-MA_4$ ) оказалась меньше величины  $L/A$  макромолекул АК.

ЭДЛ в растворах сополимеров исследовалось в поле прямоугольных и синусоидальных импульсов. Постоянную Керра  $K_E = (\Delta n - \Delta n_s)/cE^2$  сополимеров определяли из разности наклонов линейных зависимостей ДЛП раствора  $\Delta n$  и растворителя  $\Delta n_s$  от квадрата напряженности электрического поля  $E$ , отнесенной к концентрации  $c$  раствора (табл. 1). Концентрационные зависимости постоянной Керра  $K_E$  сополимеров отсутствовали. Постоянная Керра  $K_E$  полимера  $AK_0$  оказалась близкой к  $K_E$   $n$ -пентилоксицианобифенила [10]. Кроме того, совпали и величины постоянных Керра сополимеров  $AK_4$  и  $MA_4$ , содержащих практически одно и то же число полярных цианобифенильных групп (табл. 1). Это, а также отсутствие радиочастотной зависимости постоянной Керра  $K_E$  позволяет сделать вывод, что ЭДЛ в растворах сополимеров обусловлено ориентацией полярных цианобифенильных фрагментов. Уменьшение постоянной Керра  $K_E$  сополимера при увеличении в составе макромолекул числа звеньев акриловой кислоты (табл. 1) отражает изменение электрооптических свойств их молекул при переходе от гребнеобразного ЖК-полимера  $AK_0$  к ПАК.

Переходя к обсуждению электрооптических свойств расплавов сополимеров  $AK_0-AK_6$  и  $MA_1$ ,  $MA_3$  вблизи фазового перехода ЖК–изотропный расплав следует отметить, что исследованные вещества образуют нематическую fazу.

Приложение электрического поля к изотропному расплаву сополимера вызывает ориентацию молекулярных диполей, температурная зависимость времени ориентационной релаксации которых имеет активационную природу, как и в обычной жидкости. Вместе с тем, вблизи фазового перехода в нематическую fazу в изотропном расплаве возникают флуктуации ориентационного параметра порядка. Взаимодействие флуктуаций с внешним электрическим полем приводит к появлению макроскопической оптической анизотропии расплава. Величина оптической анизотропии, как и время ее релаксации, аномально возрастают при приближении к температуре фазового перехода изотропная жидкость–жидкий кристалл.

Равновесные электрооптические свойства и динамику ЭДЛ в изотропных расплавах сополимеров изучали с использованием прямоугольно-импульсных и синусоидальных полей. Это позволяет разделить и изучить вклады, вносимые в ЭДЛ расплава релаксационными процессами, обусловленными изменением его термодинамических характеристи-

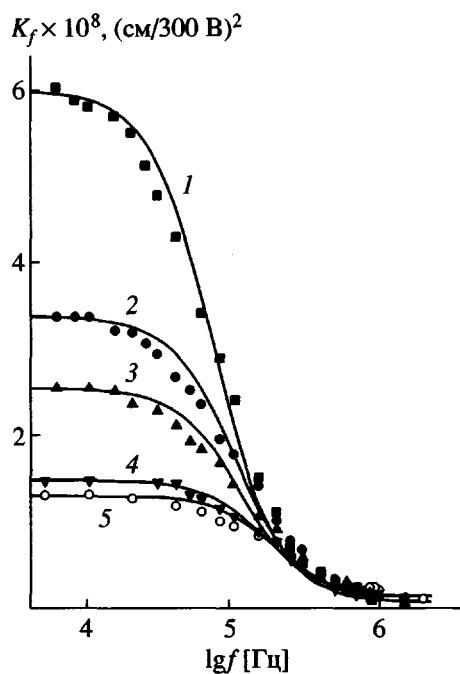


Рис. 2. Зависимости постоянной Керра  $K_f$  изотропного расплава сополимера АК<sub>0</sub> от частоты  $f$  электрического поля, измеренные при 384 (1), 385 (2), 388 (3), 392 (4) и 393 К (5). Кривые рассчитаны по уравнению (1).

тик в предпереходной области и вызванными ориентацией постоянных дипольных моментов макромолекул или их участков во внешнем поле.

Постоянную Керра  $K_E = \Delta n/E^2$  расплава определяли по наклону линейной зависимости величины  $\Delta n$  равновесного ЭДЛ от квадрата напряженности  $E$  синусоидального электрического поля в диапазоне изменения частоты  $f$  от 200 Гц до 10 МГц. При возрастании  $f$  величина  $K_E$  уменьшалась от значения  $K_0$ , совпадающего с равновесным ЭДЛ расплава сополимера, до некоторого предельного  $K_\infty$ , соответствующего высокочастотному пределу зависимости  $K(f)$  (рис. 2). Экспериментальные зависимости  $K_E(f)$  соответствовали теоретическим [5, 11], рассчитанным по соотношению

$$K_E(f) = K_{(f \rightarrow 0)} / (1 + \omega^2 \tau_2^2), \quad (1)$$

где  $\omega = 2\pi f$ , а  $\tau_2$  – время релаксации ЭДЛ, определяемое по полувысоте спада дисперсионной кривой (рис. 2). Существование радиочастотной дисперсии постоянной Керра  $K_E$  свидетельствует о том, что наблюдаемый релаксационный процесс обусловлен ориентацией дипольных и оптически анизотропных цианобифенильных фрагментов молекул сополимеров под действием внешнего электрического поля [11]. Линейность зависимости  $\ln \tau_2$  от  $1/T$  расплава (рис. 3) показывает, что рассматриваемый релаксационный процесс имеет активацационную природу, и время релаксации  $\tau_2$  изменяется пропорционально  $\tau_0 \exp(U/kT)$ . Энергия активации  $U$ , рассчитанная из наклона зависимости  $\ln \tau_2$  от  $1/T$ , для сополимеров АК<sub>0</sub>–АК<sub>5</sub> не зависела от состава сополимера (табл. 2) и несколько

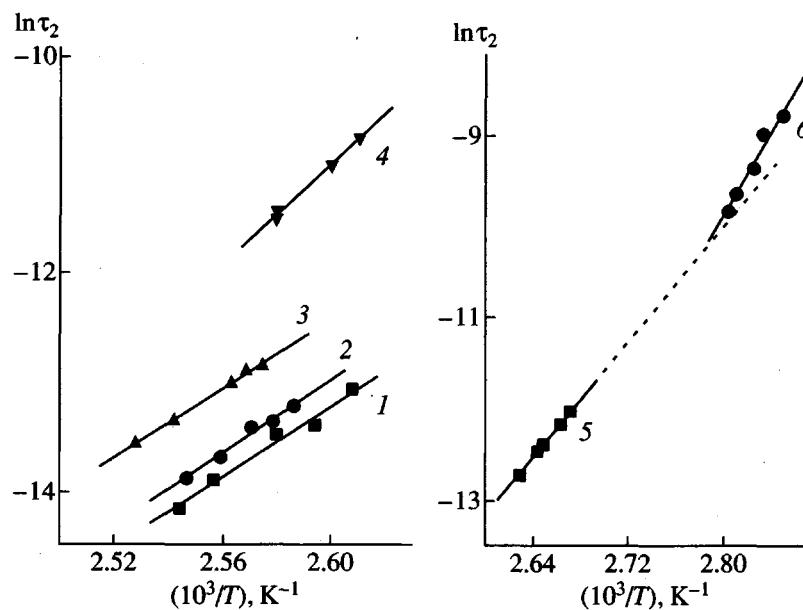


Рис. 3. Зависимость времени  $\tau_2$  дипольной релаксации от обратной температуры расплавов сополимеров АК<sub>0</sub> (1), АК<sub>1</sub> (2), АК<sub>2</sub> (3), АК<sub>5</sub> (4), МА<sub>1</sub> (5) и МА<sub>3</sub> (6).

Таблица 2. Физические свойства ЖК-сополимеров АК и МА в расплаве

Образец	Состав сополимеров $\phi$ , мол. %	$T_{\text{пр}}$ , К ( $\pm 0.3$ )	$T_{\text{пр}} - T^*$ , К ( $\pm 0.1$ )	$K_0(T - T^*) \times 10^7$ , (см/300 В) $^2$ К ( $\pm 2$ )	$\tau_1(T - T^*) \times 10^3$ , сК ( $\pm 8\%$ )	$\tau_d$ , с ( $\pm 12$ )	$U$ , кДж/моль
AK <sub>0</sub>	0	382.7	0.6	1.0	1.0	-	138
AK <sub>1</sub>	0.7	385.9	0.7	1.0	0.63	245	138
AK <sub>2</sub>	9	385.6	1.0	1.6	1.8	550	130
AK <sub>5</sub>	43	381.5	1.2	1.4	14.7	4200	197
AK <sub>7</sub>	63	378.0	4.0	0.8	160	-	-
MA <sub>1</sub>	10	373.0	1.0	1.4	4.7	-	134
MA <sub>3</sub>	30	349.7	1.0	1.3	190	-	197

возрастала для AK<sub>5</sub>. Полученные значения  $U$  в 1.5–2 раза превосходили  $U$  для низкомолекулярных [12] нематических жидкких кристаллов.

Малые отличия в температурах фазового перехода  $T_{\text{пр}}$  и энергиях активации в ряду сополимеров AK<sub>0</sub>–AK<sub>7</sub> позволяет сопоставить времена  $\tau_2$  дипольной релаксации ЭДЛ их расплавов при одной и той же температуре. Сравнение экспериментальных значений  $\tau_2$  показывает, что они резко возрастают при увеличении в составе молекул сополимеров доли акриловых групп COOH (рис. 4).

Важно подчеркнуть, что время релаксации  $\tau_2$  ЭДЛ изотропных расплавов гомологов полимера AK<sub>0</sub>, степень полимеризации молекул которых возрастила от 80 (табл. 1 настоящей работы) до 2500 [4], оставалось практически неизменным, т.е. не зависело от длины и конформации макромолекул. Это позволяет считать, что увеличение степени свернутости  $L/A$  молекул сополимеров AK<sub>1</sub>–AK<sub>7</sub> (табл. 1) не может быть ответственным за наблюдаемое резкое возрастание времени релаксации  $\tau_2$ . Причина сильной зависимости  $\tau_2$  от состава сополимера может быть связана с присутствием в его цепи групп акриловой кислоты, способных к формированию внутри- и межмолекулярных водородных связей. Данные ИК-спектроскопии подтверждают наличие водородных связей в расплавах исследуемых сополимеров. Эти связи могут образовываться между самими группами COOH, а также между акриловой кислотой и сложноэфирным фрагментом мезогенной группы [3].

Чтобы убедиться в справедливости установленной связи между относительным содержанием звеньев акриловой кислоты  $\phi$  и временем  $\tau_2$  дипольной релаксации, следует сопоставить полученные результаты с результатом изучения ЭДЛ в расплавах сополимеров MA<sub>1</sub> и MA<sub>3</sub>. Как было отмечено выше, в данных сополимерах водородные связи не образуются. Обнаружено, что времена  $\tau_2$  дипольной релаксации в расплавах этих сополимеров также существенно различаются (рис. 3). Однако следует учесть, что в связи с большой разницей температуры фазового перехода  $T_{\text{пр}}$  сополимеров MA<sub>1</sub> и MA<sub>3</sub> температурные области, в которых измеряли времена  $\tau_2$ , разнесены более, чем на 20°C. Столь значительные различия температур должны приводить к столь же

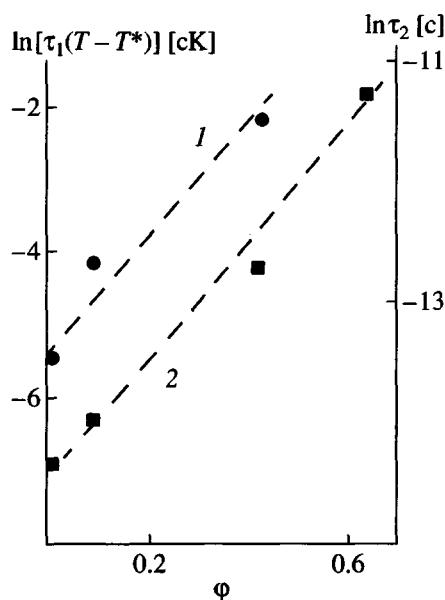


Рис. 4. Зависимость величин  $\tau_1(T - T^*)$  (1) и  $\tau_2$  (2) расплавов сополимеров АК от доли  $\phi$  звеньев акриловой кислоты. Время  $\tau_2$  приведено для 388 К.

заметным отличиям в вязкости их расплавов [13]. Именно резкую температурную зависимость вязкости и можно считать причиной возрастания  $\tau_2$  при переходе от МА<sub>1</sub> к МА<sub>3</sub>. На это же указывает и тот факт, что температурные зависимости  $\ln \tau_2$  сополимеров МА<sub>1</sub> и МА<sub>3</sub> (рис. 3) можно объединить единой экстраполяционной прямой. Следовательно, различие времен  $\tau_2$  дипольной релаксации для образцов сополимера МА<sub>1</sub> и МА<sub>3</sub> обусловлено не изменением состава, а влиянием температуры на вязкость расплава.

Таким образом, можно предположить, что причиной резкого возрастания времени  $\tau_2$  дипольной релаксации ЭДЛ является образование водородных связей в расплавах ЖК-сополимеров АК. Влияние водородных связей на динамику ориентационной релаксации ЭДЛ можно рассмотреть в рамках представлений динамической теории полимерных расплавов [14]. Молекулярный потенциал  $U_m$ , действующий внутри полимерного расплава, определяется двумя основными вкладами:  $U_m = U_1 + U_2$ . Первый  $U_1$  связан с ограничениями, накладываемыми на подвижность боковой цепи гребнеобразного полимера препятствиями, роль которых играют участки других полимерных цепей, а второй  $U_2$  обусловлен мезогенной природой цианобифенильных групп. В рамках теории активационных процессов время релаксации  $\tau_2$  дипольной ориентации полярных фрагментов молекул сополимеров можно представить соотношением

$$\tau_2 \sim \tau_0 \exp(3Nb^2/2d^2) \exp(U_2/kT), \quad (2)$$

где предэкспоненциальный множитель  $\tau_0$  слабо зависит от молекулярных характеристик полимеров [14]. Второй сомножитель определяется числом  $N$  мономерных звеньев в боковой цепи и ее равновесной жесткостью  $b$  (длиной сегмента Куна). Влияние структуры расплава на динамику ориентации мезогенного фрагмента полимера учитывается величиной  $d$ , равной (с точностью до числового множителя) диаметру трубы, в которой происходит рептационное движение боковой цепи сополимера. Таким образом, время  $\tau_2$  ориентационной релаксации дипольных боковых фрагментов молекул гребнеобразных полимеров определяется масштабами, характеризующими микроструктуру полимерного расплава, а также взаимодействиями, обусловленными мезогенной природой этих фрагментов (третий сомножитель в уравнении (2)). Образование водородных связей приводит к возрастанию ограничений, накладываемых на движение боковой мезогенной группы, т.е. к уменьшению диаметра  $d$  эффективной трубы. Это в свою очередь вызывает рост време-

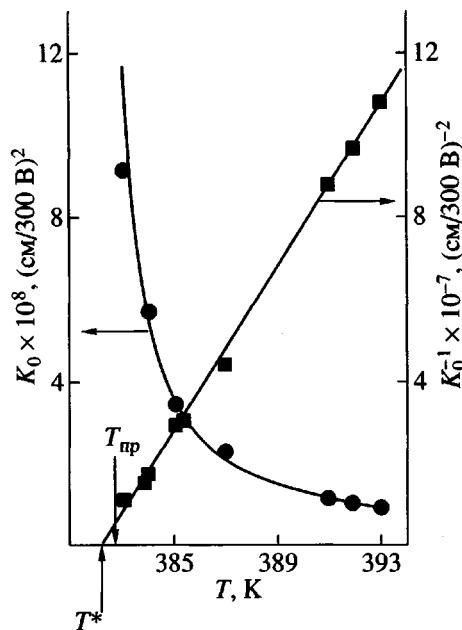


Рис. 5. Температурная зависимость константы Керра и ее обратной величины в расплаве сополимера АК<sub>1</sub>.

ни  $\tau_2$  дипольной релаксации ЭДЛ расплавов сополимеров АК при увеличении содержания групп акриловой кислоты.

Следующий релаксационный процесс, проявляющийся при изучении ЭДЛ изотропных расплавов жидких кристаллов обусловлен взаимодействием флуктуаций ориентационного параметра порядка, возникающих при подходе к точке фазового перехода изотропная жидкость–жидкий кристалл, с внешним электрическим полем. Переходя к анализу времен  $\tau_1$  релаксации флуктуаций ориентационного параметра порядка, следует остановиться на зависимости равновесного ЭДЛ от доли звеньев акриловой кислоты в сополимерах АК.

Равновесная постоянная Керра  $K_E$  расплава исследованных полимера и сополимеров резко возрастает при понижении температуры (рис. 5), что соответствует предсказаниям теории Ландау–Де Женна [15]. Температурная зависимость постоянной Керра  $K_E \sim 1/(T - T^*)$  следует из разложения свободной энергии  $F$  жидкого кристалла в ряд по параметру порядка  $s$  в окрестности фазового перехода изотропная жидкость–жидкий кристалл в присутствии внешнего электрического поля  $E$  [15]

$$\Delta F = 0.5\alpha(T - T^*)s^2 + C(T)s^3 + B(T)s^4 + W(E)s$$

Здесь  $\alpha$ ,  $C(T)$  и  $B(T)$  – феноменологические коэффициенты,  $W(E)$  – потенциальная энергия распла-

ва в электрическом поле с напряженностью  $E$ . Экстраполяция зависимости  $1/K$  от  $T$  позволяет определить температуру  $T^*$  мнимого фазового перехода второго рода [15]. Различие экспериментальных величин  $T^*$  и  $T_{np}$  для образцов АК<sub>0</sub>–АК<sub>5</sub> не превышало 1.2 К, что характерно для нематических жидких кристаллов [12]. Для сополимера АК<sub>7</sub> разность между  $T^*$  и  $T_{np}$  оказалась близкой к 4 К, что указывает на увеличение скрытой теплоты фазового перехода, свидетельствующее об образовании смектической A-фазы в расплавах сополимеров по мере увеличения содержания акриловой кислоты. Последнее согласуется с результатами работы [3], где методами оптической поляризационной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей были изучены фазовые диаграммы мезоморфных расплавов этих сополимеров.

Равновесное значение величины  $K_0(T - T^*)$  в пределах погрешности эксперимента не зависело от состава сополимеров АК<sub>0</sub>–АК<sub>7</sub> (табл. 2) и было близко к величине  $K_0(T - T^*)$  изотропного расплава низкомолекулярного вещества – бутилоксицианобифенила [12]. Это показывает, что как и в растворах, в ЭДЛ расплавов сополимеров наибольший вклад вносят цианобифенильные группы молекул. Массовая доля этих групп в образце при переходе от полимера АК<sub>0</sub> к сополимеру АК<sub>4</sub> изменяется не более, чем на 20%. По-видимому, столь малое уменьшение массовой доли цианобифенильных групп в массе образца приводит к незначительным изменениям в величине  $K_E$ , которые не выходят за пределы погрешности ее определения.

Временные зависимости нарастания и спада ЭДЛ, следующие за включением и выключением прямоугольного импульса, были аппроксимированы кривыми, рассчитанными по соотношениям [5]

$$\Delta n(t)/\Delta n(0) = 1 - \exp(-t/\tau_1)$$

$$\Delta n(t)/\Delta n(0) = \exp(-t/\tau_1)$$

Значение  $\tau_1$  определяли из наклона линейных зависимостей  $\ln(1 - \Delta n(t)/\Delta n_0)$  и  $\ln(\Delta n(t)/\Delta n_0)$  от времени  $t$ . Постоянные времени  $\tau_1$ , характеризующие нарастание и спад ЭДЛ совпадали; это указывает на то, что наблюдаемый процесс по своей природе отличается от обсуждавшегося выше и имеет не дипольную природу.

Времена ориентационной релаксации ЭДЛ  $\tau_1$  резко возрастили при приближении к температуре  $T_{np}$  фазового перехода изотропная жидкость–жидкий кристалл. Такая зависимость  $\tau_1$  от темпе-

ратуры характерна для расплавов широкого круга низкомолекулярных нематических жидкых кристаллов [12], а также гребнеобразных полимеров, мезогенный фрагмент в боковой группе которых присоединен к основной цепи через гибкий алифатический спейсер [4].

Рост величины  $\tau_1$  при приближении к  $T_{np}$  соответствует предсказаниям теории Ландау–Де Женна, если под  $\tau_1$  понимать время, характеризующее релаксацию ориентационного параметра порядка в предпереходной области [15]

$$\tau_1 = \gamma/2\alpha(T - T^*)$$

Здесь  $\gamma$  – кинетический коэффициент, имеющий размерность вязкости. Определенные для сополимеров величины  $\tau_1(T - T^*)$  приведены в табл. 2. Учитывая, что температурные области, в которых производились измерения эффекта Керра сополимеров АК, весьма близки, значения  $\tau_1(T - T^*)$  меняются более чем на 2 порядка. Таким образом, прослеживается явная зависимость времени  $\tau_1$ , как и ранее обсуждавшегося  $\tau_2$ , от доли акриловой кислоты в сополимерах АК (рис. 4).

Аналогичная зависимость времени релаксации вязкоупругой деформации  $\tau_d$  (переход Фредерикса) от состава была обнаружена в нематических расплавах сополимеров АК (табл. 2). Измерения проводили при температуре  $\Delta T = T - T_{np} = -3^\circ\text{C}$ . Двадцатикратное увеличение времени релаксации вязкоупругой деформации полимерного расплава наблюдали в ряду АК<sub>1</sub>–АК<sub>5</sub>. Если предположить, что коэффициенты упругости нематических расплавов исследованных сополимеров близки, то увеличение времен релаксации для данных образцов обусловлено той же причиной, что и в изотропной фазе. Наблюдаемые изменения связаны с образованием водородных связей, повышающих вязкость нематического ЖК-расплава.

Результаты изучения динамики ЭДЛ изотропных расплавов гребнеобразных ЖК-сополимеров показывают, что увеличение в составе сополимера звеньев акриловой кислоты приводит к резкому росту времени релаксации, которое характеризует дипольную поляризацию изотропных расплавов сополимеров, времени релаксации флуктуаций ориентационного параметра порядка, а также времени релаксации нематического директора в N-фазе. Причиной этого, по-видимому, является формирование физической сетки зацеплений в расплавах сополимеров вследствие образования водородных связей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лезов А.В., Мельников А.Б., Рюмцев Е.И., Лысенко Е.А., Бакеев К.Н., MacKnight W.J., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 625.
2. Eisenberg A., King M. Ion Containing Polymers: Physical Properties and Structure. New York: Academic, 1977.
3. Барматов Е.Б., Барматова М.В., Горюховская Т.Е., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 535.
4. Rjumtsev E.I., Polushin S.G., Tarasenko K.N., Barmatov E.B., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 6. P. 777.
5. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
6. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Сменченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
7. Рюмцев Е.И., Агафонов М.А., Ротинян Т.А., Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 5. С. 1367.
8. Flory P. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York: Interscience, 1969.
9. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
10. Rjumtsev E.I., Yevlampieva N.P., Lezov A.B., Ponomarenko S.A., Boiko N.I., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 1998. V. 25. № 4. P. 475.
11. Tsvetkov V.N., Rjumtsev E.I. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 80. P. 135.
12. Рюмцев Е.И., Полушкин С.Г., Тарасенко К.Н., Ковшик А.П. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 5. С. 940.
13. Беляев В.В. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 10. С. 1601.
14. Doi M., Edwards S. Theory of Polymer Dynamics. New York: Acad. Press, 1986.
15. De Gennes P.G., Prost J. The Physics of Liquid Crystals. New York: Oxford Univ. Press, 1993.

## Electrooptic and Hydrodynamic Properties of Ionogenic Liquid-Crystalline Copolymers in Solutions and Melts

S. G. Polushin\*, A. B. Mel'nikov\*, G. E. Polushina\*, E. B. Barmatov\*\*,  
V. P. Shibaev\*\*, A. V. Lezov\*, and E. I. Ryumtsev\*

\*Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,  
Ul'yanovskaya ul. 1, Petrodvorets, 198904 Russia

\*\*Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

**Abstract**—Hydrodynamic and electrooptic properties of comb-shaped liquid-crystalline copolymers containing cyanobiphenyl mesogenic groups and 0.7–73 mol % acrylic acid units were studied in THF solutions and in isotropic melts. It was established that the degree of polymerization of the copolymers is independent of their composition and lies within 32–93. The degree of folding of the copolymer macromolecules increases with the fraction of acrylic acid units in the copolymer. The electric field birefringence in solutions of the copolymers under study arises due to the orientation of polar cyanobiphenyl groups. The Kerr constant decreases with increasing content of acrylic acid in the copolymers. The temperature dependences of the Kerr constant and the relaxation time of orientational order fluctuations in the vicinity of the isotropic liquid–nematic liquid crystal transition were studied. It was found that the dipole orientation time and the relaxation time of orientational order fluctuations are strongly dependent on the content of acrylic acid, an observation indicative of a considerable effect of hydrogen bonding on the electrooptic characteristics of the copolymers under study.