

УДК 541.64:539.3

ДЕФОРМАЦИЯ СШИТОГО ХОЛЕСТЕРИНСОДЕРЖАЩЕГО СОПОЛИМЕРА В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ¹

© 2002 г. А. С. Мерекалов, О. А. Отмахова, Т. И. Сычева, Р. В. Тальрозе

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 09.01.2002 г.
Принята в печать 04.07.2002 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и измерения зависимостей напряжение–деформация исследован процесс формирования монодоменной сетки “раскрученного” полимерного холестерика под действием механического поля, а также механически индуцированная переориентация ЖК-директора в такой системе. В качестве объекта использован холестеринсодержащий сополимер акрилового типа с цианбифенильными мезогенными фрагментами. Показано, что при деформации шитых холестерических сополимеров удается реализовать процесс раскрутки холестерической спирали и формирование монодоменной индуцированной нематической фазы. Процессы перехода полидомен – монодомен и переориентации ЖК-директора в таких системах хорошо описываются теорией деформации ЖК-сеток, предложенной Уорнером и Терентьевым в рамках модели “мягкой эластичности”.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что слабосшитые сетки на основе гребнеобразных ЖК-полимеров характеризуются целым рядом специфических свойств, отличных от известных для обычных полимерных высокоэластических материалов (сеток). Основная причина наблюдаемого различия заключается в существенном взаимном влиянии высокоэластичности и ЖК-порядка, определяемого мезогенными боковыми группами [1–4]. Можно отметить целый ряд явлений, обнаруженных в ЖК-сетках, таких как наличие “мягкой моды” высокоэластической деформации [5–7], спонтанное изменение формы образца при фазовом переходе жидкий кристалл – изотропная фаза [8], эффект памяти [9, 10], реализованный в монодоменных структурах в условиях их сшивания и т.д. Указанные эффекты были исследованы преимущественно в нематических сетках, что само по себе вполне естественно в силу наиболее простой симметрии,

адекватно описанной в целом ряде теоретических работ [11–15]. Значительно меньше известно, как будут вести себя в условиях деформирования ЖК-сетки, характеризующиеся хиральной или смектической локальной структурой. Что касается холестерических эластомеров, то в работе Warner и других [16] было теоретически предсказано, а Finkelmann с сотрудниками [17] экспериментально продемонстрировано, что приложение механического поля к монодоменной холестерической сетке должно вызывать и вызывает раскрутку холестерической спирали. Последнее существенно зависит от взаимного расположения осей спирали в монодоменном образце и направления деформирующего поля. Еще одно теоретически предсказанное явление [18, 19] относится к проявлению пьезоэлектрических свойств в холестерических монодоменных сетках с раскрученной спиралью. Совершенно очевидно, что наиболее простой способ создания “раскрученного” холестерика в полимерной сетке заключается в механическом формировании полидоменной структуры с последующей ее фиксацией.

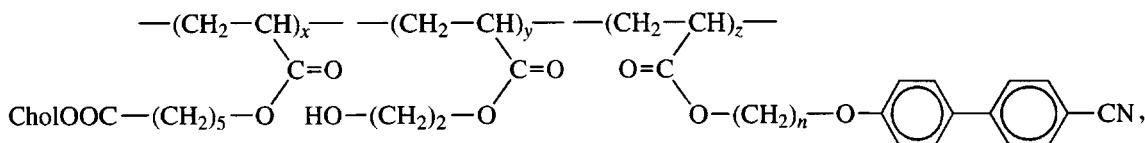
В этой связи целью настоящей работы является исследование процесса формирования монодоменной сетки “раскрученного” полимерного хо-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33411a), Программы “Ведущие научные школы” (грант 00-15-97358) и фонда INTAS (грант 96-1401).

E-mail: alexis@ips.ac.ru (Мерекалов Алексей Сократович).

лестерика под действием механического поля, а также механически индуцированной переориентации ЖК-директора в такой системе. В качестве

основного объекта исследования нами был использован акриловый сополимер следующего химического строения:



где $n = 4$, $x = 0.18$, $y = 0.05$, $z = 0.77$.

Сочетание CN-бифенильных и холестеринсодержащих звеньев в цепи сополимера обеспечивает образование холестерической мезофазы, описанной в работе [20] для сополимеров подобного строения, а присутствие сравнительно небольшого количества звеньев 2-гидроксиэтилакрилата создает условия для получения сетки в условиях химического сшивания с участием диизоцианатов различного химического строения [21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров осуществляли в соответствии с методиками, описанными в работе [22]. Химическое строение и чистота полученных мономеров охарактеризовали методами ЯМР ^1H и микроанализа. Сополимер получали сополимеризацией соответствующих мономеров в бензоле при 65°C в течение 35 ч. В качестве инициатора использовали ДАК (0.1% от общей массы мономеров). Полная растворимость образовавшегося продукта полимеризации в бензоле служила указанием на отсутствие гомополимера поли[4-(4-циано-4'-бифенилилокси)бутилакрилата], не растворимого в бензоле. Сополимер осаждали метанолом из раствора в бензоле и подвергали многократному переосаждению. Использование метанола в качестве осадителя служило условием полной очистки от гомополимерного поли(2-гидроксиэтилакрилата), растворимого в метаноле. Выход сополимера составлял 80%. Молекулярно-массовые характеристики сополимера определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе "Waters" с дифференциальным рефрактометром R401. Полученное значение молекулярной массы $M_w = 4.5 \times 10^4$. Состав сополимера оценивали по данным микроанализа, УФ-спектроскопии, используя коэффициент экстинкции, определенный для звеньев поли[4-(4-циано-4'-бифенилилокси)бутилакрилата] в работе [22], и

ИК-спектроскопии по соотношению интенсивностей полос поглощения ν_{OH} , ν_{CN} и $\nu_{\text{C=O}}$. Структуру и фазовые переходы характеризовали методами рентгеновской дифракции и ДСК. В отличие от двойного сополимера, содержащего 17% холестериновых звеньев и имеющего холестерическую структуру с шагом спирали 460 нм (для приведенной температуры $T/T_{\text{пп}} = 0.90$, $T_{\text{пп}}$ — температура просветления), исследованный в настоящей работе тройной сополимер проявляет ярко выраженную тенденцию к образованию конфокальной текстуры. Формирование конфокальной, а не планарной холестерической текстуры не дает возможности количественно оценить величину шага холестерической спирали в тройном сополимере, хотя селективное отражение, наблюдаемое в виде муара, является отчетливым свидетельством в пользу холестерической структуры указанного сополимера. Температура стеклования сополимера $T_c = 37^\circ\text{C}$, а температура перехода из холестерической в изотропную фазу $T_{\text{пп}} = 110^\circ\text{C}$.

Сшитые пленки готовили следующим образом. Порошок сополимера растворяли в ТГФ и добавляли раствор сивающего агента (гексаметилендиизоцианат) в том же растворителе. После получения гомогенного раствора, растворитель медленно испаряли. После полного удаления растворителя образец помещали в термокамеру при 60°C для полного исчерпания исходного сивающего агента.

Для получения монодоменного образца химически сшитые пленки одноосно деформировали при 90°C до степени растяжения 100%, а затем охлаждали до комнатной температуры. Монодоменную структуру полученной пленки подтверждали данными рентгеновской дифракции. Далее ее "запоминали" путем дополнительного сшивания под действием γ -облучения (доза 50 Мрад). Облученные образцы нагревали выше темпе-

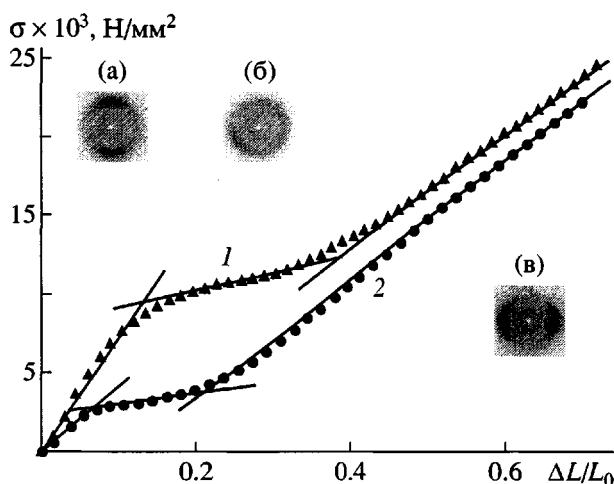


Рис. 1. Кривые переориентации при различных температурах и фоторентгенограммы соответствующих участков. $T/T_{\text{пр}} = 0.86$ (1) и 0.90 (2). Пояснения в тексте.

туры изотропизации, а затем вновь охлаждали до комнатной температуры. Сохранение монодоменной структуры вновь подтверждали данными рентгеновской дифракции.

Для определения угла поворота директора и измерения параметра порядка в макроориентированном образце использовали методику рентгеновской дифракции. Фоторентгенограммы пленок в больших и малых углах получали с использованием излучателя на основе $\text{Cu}K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) в комплекте с графитовым монохроматором и коллиматором (диаметр пучка 0.8 мм). Интенсивность рассеянного пучка измеряли с помощью системы регистрации на основе Image Plate (разрешение 250 мкм, количество точек 700×700). Во всех экспериментах падающий пучок перпендикулярен поверхности пленки. Параметр порядка S рассчитывали из азимутального распределения интенсивности, согласно работе [23]. Измерения зависимостей механического напряжения σ от деформаций проводили на самодельной аппаратуре, позволяющей работать в температурном интервале 10–150°C и обладающей точностью терmostатирования не хуже чем 0.2°C. Подробное описание установки приведено в работе [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приложение деформирующего механического поля к полидоменной пленке холестерического сополимера вызывает изменение ее оптических свойств, и образец, характеризующийся непрозрач-

ной светорассеивающей текстурой, переходит в оптически прозрачное состояние. На текстуррентгенограмме такой пленки присутствует диффузное гало в больших углах, сконцентрированное на экваторе рентгенограммы. Значение параметра порядка, рассчитанное из анализа углового распределения интенсивности диффузного гало, оказалось равным 0.51, что находится в хорошем соответствии со значением параметра порядка сополимера, оцененного в работе [20] путем раскрутки холестерической спиралей электрическим полем. Такое распределение интенсивности рентгеновского рассеяния свидетельствует об ориентации мезогенных фрагментов вдоль направления растягивающего поля. Это означает, что в результате растяжения в системе сформирована монодоменная структура нематического типа, которая, как известно, является следствием раскрутки холестерической спирали.

В соответствии с обнаруженным нами ранее эффектом памяти в нематических полимерах [9] монодоменную структуру “раскрученного” холестерика также удалось зафиксировать путем облучения γ -лучами ориентированного ЖК-образца. Последнее достигается за счет введения дополнительных (к исходным химическим сшивкам) узлов ЖК-сетки. Рассмотрим, как реагирует исходная монодоменная ЖК-сетка на приложение механического деформирующего поля в условиях одностороннего растяжения, когда направление деформирования перпендикулярно исходному направлению ориентации нематического директора. На рис. 1 приведены кривые деформация – напряжение для монодоменных пленок при различных температурах. Деформационная кривая состоит из трех участков. При малых деформациях на участке (а) (относительное удлинение $\Delta L/L_0$ до 0.05–0.10, ΔL – приращение, L_0 – начальная длина) монодоменная сетка линейно деформируется, и наклон этого участка дает значение модуля упругости, равное 0.05–0.09 Н/мм², что хорошо согласуется с известными модулями для высокомеханических полимерных сеток. На втором, сравнительно широком участке (б) кривой (вплоть до $\Delta L/L_0 \sim 0.20$ –0.35), сетка обратимо деформируется при практически постоянном напряжении. Третий участок (в) кривой характеризуется значительным ростом напряжения с увеличением деформации. Анализ кривых деформация–напряжение показывает, что выход на плато (участок б),

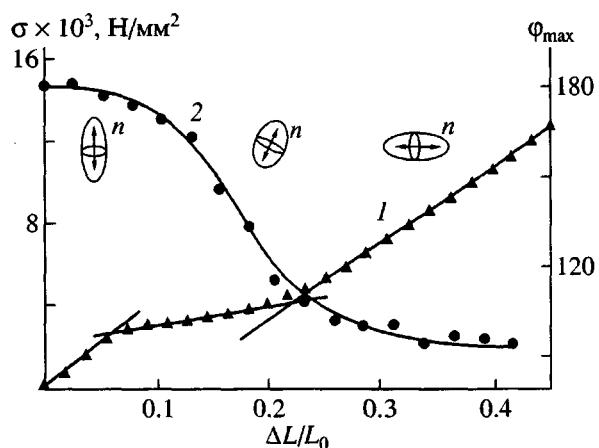


Рис. 2. Кривая переориентации (1) и значение угла азимутального максимума Φ_{\max} на фотопротоненограмме (2) в зависимости от деформации. $T/T_{\text{пр}} = 0.90$.

которому отвечает практически нулевой модуль, носит пороговый характер, а величина пороговой деформации и ширина плато зависят от температуры.

Учитывая тот факт, что исследуемые системы представляют собой анизотропные ЖК-сетки, естественно ожидать, что приложение одноосно деформирующего поля, перпендикулярного начальной ориентации директора, должно вызывать изменение направления директора жидкого кристалла таким образом, чтобы на конечном этапе деформации его ось совпадала с направле-

нием приложенного поля. Действительно, как показано на рис. 2, третий участок кривой деформации соответствует состоянию образца, в котором направление ЖК-директора уже полностью совпадает с направлением деформирующего поля, и деформация осуществляется вдоль нового направления директора. Вопрос о механизме перехода от начальной к конечной ориентации директора в процессе деформации был решен с помощью рентгеновской дифракции, как это показано с помощью семейства азимутальных зависимостей интенсивности широкогоуглового диффузного гало при различных степенях деформации на рис. 3.

Хорошо видно, что исходный меридиональный рефлекс практически сохраняет свою угловую позицию (рис. 2, кривая 2) вплоть до критического значения удлинения ($\Delta L/L_0 \sim 0.05-0.10$ в зависимости от температуры), а затем непрерывно смещается в направлении к экватору при деформации вдоль плато. Угловое положение максимума выходит на стационарное при достижении образцом деформации, соответствующей окончанию участка – плато. В соответствии с теорией Уорнера и Терентьева [15], плато на кривой деформация–напряжение соответствует режиму “мягкой эластичности”, при котором деформация образца связана с вращением анизотропного макромолекулярного клубка, находящегося в прямом “взаимодействии” с ЖК-директором так, как показано на рис. 2.

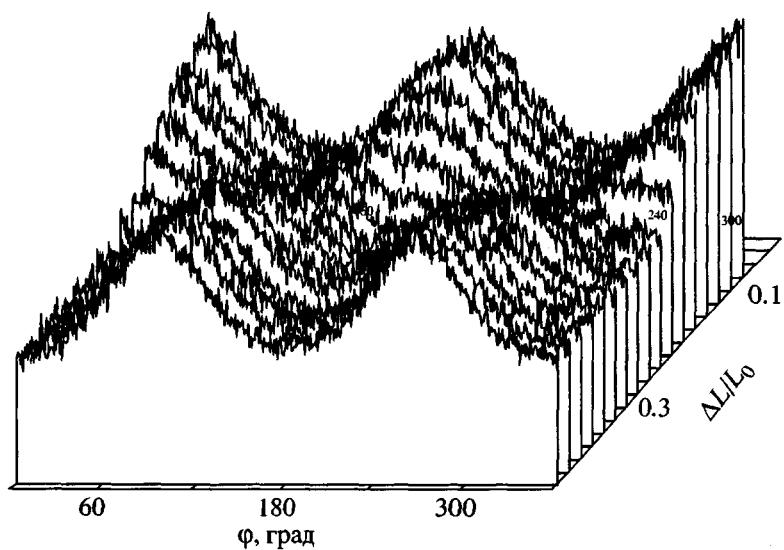


Рис. 3. Семейство азимутальных зависимостей интенсивности широкогоуглового диффузного гало при различных степенях деформации. $T/T_{\text{пр}} = 0.90$.

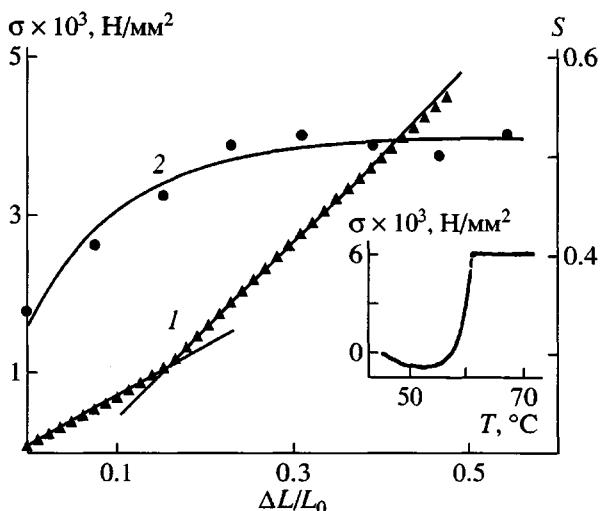


Рис. 4. Кривая напряжение–деформация для неориентированного образца (1) и значение параметра порядка S (2) в зависимости от деформации. $T/T_{\text{пр}} = 0.90$. На вставке – изменение механического напряжения σ в процессе нагревания неориентированного образца.

Согласно этой теории, режим переориентации директора должен происходить через неоднородное состояние, характеризующееся образованием ленточных доменов, направленных вдоль оси внешнего механического поля. В данном случае рентгенограммы сетки на участке плато должны были бы иметь вид характерной “четырехточки”, отвечающей областям с ортогональным направлением директора при повороте внутри ленточных доменов. Подобные структуры наблюдались в целом ряде работ [6, 21] для различных химических классов полимерных сеток нематического строения. В то же время было показано [21, 25], что при определенных форме и размерах образца ленточные домены не образуются, и процесс характеризуется однородным вращением директора. В нашем случае, когда сетка имеет индуцированную нематическую структуру, сформированную из “раскрученного” холестерика, данные рентгеновской дифракции показывают, что процесс переориентации директора происходит по механизму однородного вращения, несмотря на то, что форма образцов позволяла бы ожидать реализацию другого механизма переориентации через формирование ленточных доменов.

Механизм “мягкой эластичности” позволяет объяснить изменение с температурой ширины плато и величины пороговой деформации для процесса

переориентации. При понижении температуры анизотропия полимерного клубка в нематической системе увеличивается, поэтому возрастает как пороговое значение деформации, необходимое для инициирования процесса переориентации, так и ширина области плато.

Следует обратить внимание на то, что относительная интенсивность максимума диффузного гало уменьшается в области плато (рис. 3). Существуют две возможные причины наблюдаемого изменения. С одной стороны, можно предположить, что процесс поворота сопровождается частичным разрушением монодоменной структуры с последующим ее восстановлением на конечном участке плато при больших значениях деформации. С другой стороны, не следует забывать, что изучаемая система имела исходно холестерическую структуру, которая была принудительно раскручена действием поля с последующей фиксацией индуцированного нематика. Полагаем, в процессе переориентации тенденция к закручиванию директора может проявиться в форме нарушения монодоменности образца. Очевидно, что данная гипотеза имеет право на существование, если энергетический вклад “раскрученной” спирали сравним по величине с энергией взаимодействия анизотропной сетки с ЖК-директором.

Чтобы оценить возможность вклада процесса раскрутки (закрутки) холестерической спирали в процесс ориентации (переориентации) ЖК-директора, индуцированного механическим полем, рассмотрим кривую напряжение – деформация для исходной полидоменной холестерической сетки. Соответствующая деформационная кривая 1 приведена на рис. 4, а соответствующая ей зависимость параметра порядка от деформации представлена на том же рисунке кривой 2. Хорошо видно, что, в отличие от процесса переориентации монодоменной сетки, на кривой напряжение–деформация для деформируемого полидоменного образца можно выделить два (а не три) участка, отвечающих двум различным эффективным модулям упругости. Качественно эта картина полностью соответствует процессу формирования монодоменной сетки при деформации полидоменной структуры нематического типа, описанному нами ранее [26].

Как показывают данные рентгеновской дифракции, ориентация мезогенных групп в полидоменном образце носит беспороговый характер,

и начинается сразу при приложении деформирующего поля, а заканчивается уже при относительной степени удлинения, равной 0.15. По существу на этой кривой полностью отсутствует участок, соответствующий линейной деформации полимерной сетки. Как отмечено в работе [26], "легкость" перехода полидомен–монодомен и отсутствие первого порога на деформационной кривой может быть результатом существенно низкой анизотропии макромолекулярного клубка в исследуемых системах в сочетании с низкой плотностью сшивки полидоменного образца по сравнению с монодоменным. В связи с этим наблюдается отсутствие первого порогового значения деформации, что не позволяет нам разделить процессы линейной деформации сетки, раскрутки холестерической спирали и ориентации ЖК-директора. Вместе с тем существует еще одно возможное объяснение отсутствию экспериментально наблюдаемого порога перехода полидомен–монодомен. Суть его связана с изменением формы образца при изменении температуры от комнатной до температуры эксперимента, как следствие анизотропии макромолекулярных клубков и их неизотропного распределения даже в полидоменных сетках. Как видно из рис. 4 (вставка), при увеличении температуры выше температуры стеклования T_c соответствует минимуму на кривой напряжение–температура) образца, жестко закрепленного в зажимах деформационной машины, напряжение на образце увеличивается. Это свидетельствует о стремлении образца к одноосному сжатию, что в свою очередь может инициировать начало процесса раскрутки спирали и переход полидомен–монодомен.

Суммируя результаты настоящего исследования, следует заключить, что при деформации сшитых холестерических сополимеров удается реализовать процесс раскрутки холестерической спирали и формирование монодоменной индуцированной нематической фазы. Процессы перехода полидомен–монодомен и переориентации ЖК-директора в таких системах хорошо описываются теорией деформации ЖК-сеток, предложенной Уорнером и Терентьевым в рамках модели "мягкой эластичности". Вопрос о пороговом характере указанного перехода в таких системах и проявлении деталей процесса раскрутки холестерической спирали в деформационно-ориентационном процессе требует дополнительного исследования и прежде

всего исследования тонких эффектов, связанных с температурным изменением шага холестерической спирали и анизотропии макромолекулярного клубка.

Авторы выражают благодарность В.Н. Васильцу за помощь при проведении γ -инициированного сшивания ориентированных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Finkelmann H., Kock H., Rehage G. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1981. V. 2. № 6. P. 317.
2. Kock H., Finkelmann H., Gleim W., Rehage G. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1984. V. 5. № 2. P. 287.
3. Schatzle J., Kaufhold W., Finkelmann H. // Macromol. Chem. Phys. 1989. V. 190. № 11. P. 3269.
4. Kaufhold W., Finkelmann H., Brand H. R. // Macromol. Chem. Phys. 1991. V. 192. № 10. P. 2555.
5. Terentjev E.M. // J. Phys., Condens. Matter. 1999. V. 11. № 1. P. 239.
6. Kundler I., Finkelmann H. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1995. V. 16. № 4. P. 679.
7. Kundler I., Finkelmann H. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 3. P. 677.
8. Kupfer J., Finkelmann H. // Macromol. Chem. 1991. V. 12. № 3. P. 717.
9. Platé N.A., Kulichikhin V.G., Talroze R.V. // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. № 4. P. 925.
10. Legge C., Davis F.J., Mitchell G.R. // J. Phys. II France. 1991. V. 1. № 6. P. 1253.
11. Tenbosch A., Varichon L. // Macromol. Theory Simul. 1994. V. 3. № 3. P. 533.
12. Bladon P., Terentjev E.M., Warner M. // Phys. Rev. E. 1993. V. 47. № 19. P. 3838.
13. Warner M., Bladon P., Terentjev E.M. // J. Phys. II France. 1994. V. 4. № 1. P. 93.
14. Bladon P., Warner M., Terentjev E.M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 22. P. 7067.
15. Verwey G.C., Warner M., Terentjev E.M. // J. Phys. II France. 1996. V. 6. № 5. P. 1273.
16. Warner M., Terentjev E., Meyer R., Mao Y. // Phys. Rev Lett. 2000. V. 85. № 18. P. 2320.
17. Kim S.T., Finkelmann H. // Macromol. Rapid. Commun. 2001. V. 22. № 6. P. 429.
18. Terentjev E.M. // Europhys. Lett. 1993. V. 23. № 1. P. 27.
19. Terentjev E.M., Warner M. // Eur. Phys. J. B. 1999. V. 8. № 2. P. 595.

20. Shibaev V.P., Talroze R.V., Korobeinikova I.A., Platé N.A. // *Liq. Cryst.* 1989. V. 4. № 5. P. 467.
21. Talroze R.V., Zubarev E.R., Kuptsov S.A., Merekalov A.S., Yuranova T.I., Platé N.A., Finkelmann H. // *React. Funct. Polymer.* 1999. V. 41. № 1. P. 1.
22. Коробейникова И.А., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1037.
23. Mitchell G.R., Windle A.H. // *Developments in Crystalline Polymers 2.* Essex: Elsevier, 1988. P. 115
24. Schatzle J., Kaufhold W., Finkelmann H. // *Makromol. Chem.* 1989. B.190. № 12. S. 3269.
25. Roberts P.M.S., Mitchell G.L., Davis F.J. // *J. Phys. II France.* 1997. V. 7. № 5. P. 1337.
26. Zubarev E. R., Yuranova T. I., Talroze R.V., Platé N.A., Finkelmann H. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 11. P. 3566.

Deformation of Crosslinked Cholesterol-Containing Copolymer in a Mechanical Field

A. S. Merekalov, O. A. Otmakhova, T. I. Sycheva, and R. V. Talroze

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The formation of a monodomain, uncoiled polymeric cholesteric by the action of a mechanical field and the mechanically induced reorientation of the LC director in this system were studied with the X-ray diffraction technique and by measuring stress-strain curves. As a subject of study, a cholesterol-containing acrylic copolymer with the cyanobiphenyl mesogen moiety was used. It was shown that the process of uncoiling of the cholesteric helix and the formation of a monodomain-induced nematic phase can be effected upon the deformation of crosslinked cholesteric copolymers. The polydomain–monodomain and LC director reorientation processes in such systems are well described by the LC network deformation theory proposed by Warner and Terentjev on the basis of the soft elasticity model.