

УДК 541.64:539.2:532.135

# ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ВЯЗКОСТЬ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ С МЕЗОГЕННЫМИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ<sup>1</sup>

© 2003 г. В. В. Андропов\*, Е. Б. Барматов\*\*, В. П. Шибаев\*\*, А. П. Филиппов\*

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

\*\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.  
Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 15.01.2003 г.  
Принята в печать 16.06.2003 г.

Методом ориентационных упругих деформаций в магнитном поле исследована динамика процессов переориентации в нематической фазе гребнеобразных функционализованных сополимеров, различающихся длиной гибкого фрагмента в кислотном компоненте. Определены значения эффективной вращательной вязкости  $\gamma_1^*$  и энергии активации  $W$  ориентационных процессов. Показано, что формирование в ЖК-сополимерах водородных связей вызывает уменьшение скорости переориентации директора. Происходящее при удлинении спейсера в функциональном компоненте сополимеров увеличение числа межмолекулярных водородных связей приводит к возрастанию вращательной вязкости и энергии активации ориентационного процесса.

## ВВЕДЕНИЕ

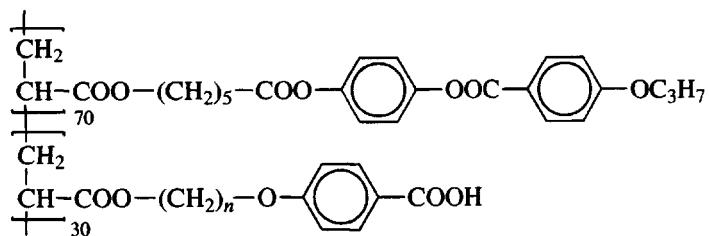
Использование нековалентных взаимодействий является удобным и весьма эффективным способом регулирования свойств жидкких кристаллов. Например, формирование за счет водородных связей новых мезогенных групп приводит к существенному изменению характеристик мезофазы [1, 2]. В частности, для гребнеобразных функционализованных сополимеров наблюдается возрастание степени межмолекулярного ориентационного порядка  $S$  и анизотропии упругости  $K_3/K_1$  при увеличении числа новых водородно связанных мезогенных групп ( $K_1$  и  $K_3$  – модули ориентационной упругости поперечного и продоль-

ного изгибов соответственно) [3, 4]. При этом оптические (двойное лучепреломление  $\Delta n$ ) и равновесные ориентационно упругие (константы упругости  $K_1$  и  $K_3$  и их отношение) характеристики жидкого кристалла достаточно сильно зависят от того, внутри- или межмолекулярные водородные связи образуются в сополимерах. Влияние характера водородных связей еще сильнее проявляется в динамических свойствах полимерных ЖК-систем [5, 6].

Цель настоящей работы – проследить влияние количества и типа водородных связей на гидродинамические характеристики термотропной нематической фазы гребнеобразных функционализованных сополимеров с мезогенными и кислотными группами в боковых цепях:

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32123).

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



Здесь  $n = 3, 6$  и  $9$  для сополимеров П-1, П-2 и П-3 соответственно. Для данных сополимеров характер и число водородных связей зависят от длины гибкого фрагмента, отделяющего функциональную кислотную группу от основной цепи [3, 4]. В сополимере П-1 с коротким спейсером формируются преимущественно внутримолекулярные связи, а в сополимерах П-2 и П-3 с длинным спейсером превалируют межмолекулярные водородные связи, причем их число увеличивается при удлинении спейсера.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез функционализированных ЖК-сополимеров П-1 – П-3 описан в работе [4]. Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ (“Knauf”) с использованием ПС-стандарта. Температуры фазового перехода нематик – изотропный расплав  $T_{N-I}$  для исследованных сополимеров находили методами ДСК (калориметр фирмы “Mettler”, скорость нагревания 10 град/мин) и поляризационной микроскопии. Значения ММ и температур фазовых переходов из нематического расплава в изотропный  $T_{N-I}$  приведены в таблице.

Для изучения динамики ориентационных процессов использовали классический метод пороговых переходов Фредерикса в магнитном поле [7, 8], особенности применения которого к полимерным жидким кристаллам описаны в работах [9, 10]. Значения отношения вращательной вязкости к удельной диамагнитной анизотропии  $\gamma_1/\Delta\chi$  определяли, анализируя изменения во времени поляризационно-микроскопических картин образца после резкого изменения напряженности деформирующего магнитного поля. Величину диамагнитной анизотропии  $\Delta\chi$  находили по методу, подробно рассмотренному в работе [10]. При этом диамагнитную анизотропию полностью ориентированного нематика  $\Delta\chi_0$  оценивали, используя выводы работы Цветкова [11], в которой показа-

но, что мольная диамагнитная анизотропия  $\Delta\chi_\mu$  нематиков определяется главным образом анизотропией фениленовых циклов их молекул. Изменение  $\Delta\chi$  с температурой учитывали, привлекая полученные ранее зависимости  $S$  от  $T$  [3, 4] и принимая во внимание то обстоятельство, что удельная диамагнитная анизотропия нематика является однозначной функцией его параметра порядка.

Следует подчеркнуть, что для исследованных сополимеров удалось получить только гомеотропную текстуру. Соответственно экспериментально определены значения так называемой эффективной вращательной вязкости  $\gamma_1^*$  [8]. Величина  $\gamma_1^*$  обычно меньше значений истинного коэффициента вращательной вязкости  $\gamma_1$  и сильно зависит от напряженности  $H$  магнитного поля. Каждущееся уменьшение вязкости нематика обусловлено влиянием так называемых обратных потоков при деформации продольного изгиба, т.е. гидродинамическим течением, вызванным деформацией ориентации [8]. Влияние обратных потоков проявляется тем сильнее, чем больше возмущения. При анализе и обсуждении экспериментальных результатов мы используем только значения вязкости  $\gamma_1^*$ , полученные путем экстраполяции  $\gamma_1^*(H)$  к значениям относительной напряженности магнитного поля  $H/H_c \rightarrow 1$ , где  $H_c$  – напряженность критического магнитного поля в переходе Фредерикса.

Некоторые характеристики исследованных сополимеров

Сополимер	$n$	$M_w \times 10^3$	$T_{N-I}$ , К	$W$ , кДж/моль
П-1	3	5.8	370	139
П-2	6	5.1	367	152
П-3	9	6.3	373	172

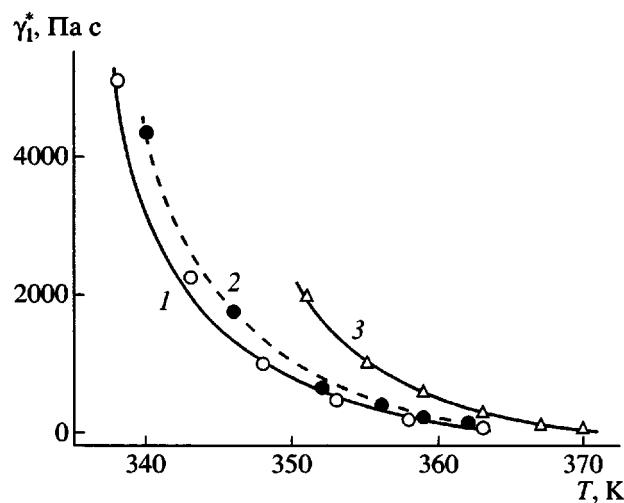


Рис. 1. Температурная зависимость кажущейся вращательной вязкости  $\gamma_1^*$  для сополимеров П-1 (1), П-2 (2) и П-3 (3).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 значения кажущейся вращательной вязкости  $\gamma_1^*$ , полученные для исследованных сополимеров, представлены в зависимости от абсолютной температуры  $T$ . Отметим, что даже вблизи фазового перехода жидкий кристалл – изотропный расплав величина  $\gamma_1^*$  заметно превышает 10 Па с. Это на два порядка выше типичных значений вращательной вязкости для низкомолекулярных нематиков, в том числе и построенных за счет водородных связей между молекулами компонентов [12]. Более того, при одинаковых температурах значения  $\gamma_1^*$  сополимеров П-1 – П-3 заметно превосходят вращательные вязкости  $\gamma_1$  обычных нематических гребнеобразных полимеров (в которых водородное связывание отсутствует), близких по ММ к указанным сополимерам [13, 14]. Следовательно, формирование в ЖК-сополимерах водородных связей приводит к замедлению процессов переориентации директора под действием внешних полей.

В ряду исследованных сополимеров эффективная вращательная вязкость  $\gamma_1^*$  возрастает при удлинении гибкого фрагмента в функциональном компоненте (рис. 2): при одинаковых абсолютных температурах  $\gamma_1^*(n=3) < \gamma_1^*(n=6) < \gamma_1^*(n=9)$ . Здесь и далее в скобках указано число групп  $\text{CH}_2$  в спейсере.

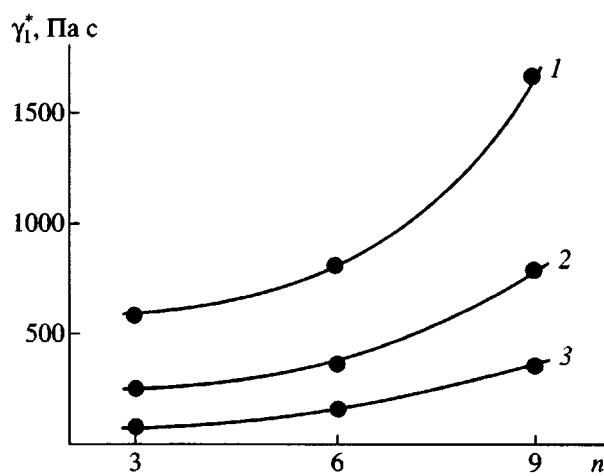


Рис. 2. Зависимость кажущейся вращательной вязкости  $\gamma_1^*$  сополимеров П-1, П-2 и П-3 от длины спейсера в функциональном компоненте при 352 (1), 357 (2) и 362 К (3).

Обнаруженная зависимость  $\gamma_1^*$  от  $n$  не коррелирует с тем, как изменяется число формирующихся водородных связей в сополимерах при увеличении длины спейсера. Действительно, в работах [3, 4] показано, что количество водородно связанных кислотных групп  $\beta$  изменяется в исследованном ряду сополимеров следующим образом:  $\beta(n=3) > \beta(n=9) > \beta(n=6)$ . Однако, как уже указывалось, при удлинении гибкого фрагмента в функциональном компоненте меняется не только число водородных связей, но и их характер. В сополимере П-1 превалируют внутримолекулярные связи между кислотной группой и карбонилом сложноэфирной группы, соединяющей спейсер и ароматическое кольцо мезогенного ядра [3, 4]. По стерическим соображениям ясно, что при увеличении длины спейсера в кислотном компоненте вероятность образования таких связей сильно уменьшается, и в П-2 и П-3 доминируют межмолекулярные связи между кислотными группами. Образование таких связей на уровне одной макромолекулы затруднено вследствие относительно небольших ММ исследованных полимеров: основные цепи макромолекул П-1, П-2 и П-3 содержат приблизительно 15, 13 и 15 мономерных единиц соответственно.

Таким образом, увеличение эффективной вращательной вязкости  $\gamma_1^*$  исследованных сополимеров при удлинении спейсера в функциональном компоненте связано, вероятно, с ростом числа

межмолекулярных водородных связей. Такое поведение достаточно легко объяснить, если вспомнить, что вращательная вязкость нематических полимеров сильно зависит от их ММ. В общем виде изменение  $\gamma_1$  с ММ описывается соотношением

$$\gamma_1 \sim M^b \quad (1)$$

Значение показателя степени  $b$  определяется как жесткостью полимерной цепи и ее конформаций, так и топологией упаковки макромолекул в нематическом расплаве. Наибольшее значение  $b = 6$  предсказывается для жестких стержнеобразных молекул [15]. При переходе к полужестким полимерам следует ожидать уменьшения показателя степени до  $b = 2$  для расплава практически полностью вытянутых макромолекул [16]. Нарушения вытянутой конформации (появление изгибов, складок, "шпилек" и т.п.) приводят к значению  $b = 1$  [16]. В случае длинных гибкоцепных полимеров существенную роль начинает играть переплетение молекулярных клубков, и  $b = 3$  [16].

Для гребнеобразных полимеров в интервале 330–370 К значения  $b$  обычно лежат в пределах 1.6–2.5 [13, 14, 17], т.е. близки к величинам, предсказываемым теоретически для полужестких вытянутых макромолекул, причем заметную роль могут играть как нарушения вытянутой конформации (уменьшение  $b$ ), так и зацепления и переплетения молекулярных цепей (увеличение  $b$ ). Следовательно, даже небольшое увеличение числа межмолекулярных водородных связей в исследованных сополимерах и соответствующее увеличение ММ системы может привести к заметному возрастанию вращательной вязкости.

Влияние водородного связывания в сополимерах П-1 – П-3 прослеживается и при анализе изменения вращательной вязкости с температурой. Как видно на рис. 1, эффективная вязкость  $\gamma_1^*$  существенно зависит от температуры, увеличиваясь при ее понижении. В рамках активационной модели температурная зависимость вращательной вязкости нематиков описывается законом Аррениуса:

$$\gamma_1 \sim S^2 \exp(W/T), \quad (2)$$

где  $W$  – энергия активации. На рис. 3 приведены аррениусовские зависимости для исследованных сополимеров. По наклону прямых определены значения  $W$ , представленные в таблице. Прежде

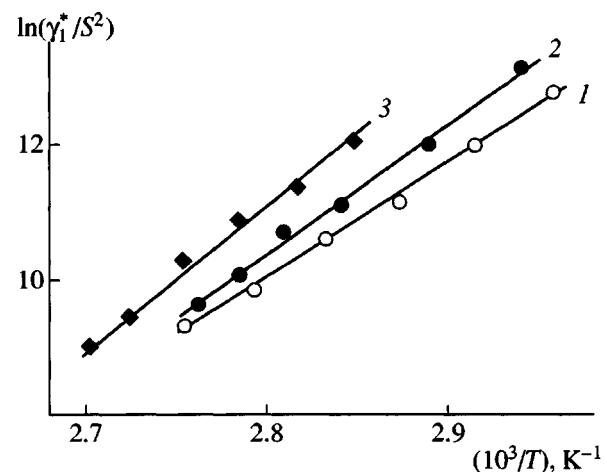


Рис. 3. Зависимость отношения  $\gamma_1^*/S^2$  от  $T^{-1}$  для сополимеров П-1 (1), П-2 (2) и П-3 (3).

всего отметим, что полученные значения  $W$  в несколько раз больше величин  $W$ , характерных для низкомолекулярных нематиков: для них значения  $W$  обычно лежат в интервале 20–50 кДж/моль [12]. В частности,  $W \approx 35$  кДж/моль для алкилбензойных кислот, мезоморфное поведение которых обусловлено формированием за счет водородных связей анизометрических димеров [12]. Кроме того, энергии активации для П-1 – П-3 заметно пре-восходят значения  $W$  для обычных ЖК-полимеров [9, 10, 18, 19]. Наиболее существенно то, что величина  $W$  для исследованных сополимеров зависит от размера гибкого спейсера, несколько повышаясь при его удлинении, т.е. при увеличении числа межмолекулярных водородных связей. Данные факты, вероятно, также отражают влияние водородных связей на динамику ориентационных процессов.

В заключение следует отметить, что, проводя количественное сравнение величин вращательной вязкости полимеров, необходимо учитывать следующие обстоятельства. Чтобы такое сопоставление было корректным, кроме близкого химического строения для сравниваемых полимеров по возможности должны совпадать их ММ и температурные интервалы существования нематической фазы. В случае исследованных сополимеров оба эти условия достаточно хорошо выполняются, а небольшие различия в ММ и  $T_{N,I}$  не могут привести к изменению сделанных заключений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kato T., Mizoshita N., Kanie K. // *Macromol. Rapid Commun.* 2001. V. 22. № 11. P. 797.
2. Paleos C.M., Tsiorvas D. // *Liq. Cryst.* 2001. V. 28. № 8. P. 1127.
3. Филиппов А.П., Андреева Л.Н., Барматов Е.Б., Барматова М.В., Grande S., Kremer F., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 487.
4. Filippov A.P., Andreeva L.N., Barmatov E.B., Barmatova M.V., Kremer F., Shibaev V.P. // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 201. № 17. P. 2591.
5. Филиппов А.П., Андропов В.В., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Проблемы реологии полимерных и биомедицинских систем / Под. ред. Горбуновой Н.А., Ивановой Л.И., Кленина В.И., Куличихина В.Г., Шиповской А.Б. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 2001. С. 67.
6. Андропов В.В., Барматов Е.Б., Шибаев В.П., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1111.
7. Fredericksz V.K., Zolina V.V. // *Z. Kristallogr.* 1931. B. 79. № 1–4. S. 255.
8. Pieranski P., Brochard F., Guyon E. // *J. Phys.* 1973. V. 34. № 1. P. 35.
9. Филиппов А.П., Андреева Л.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 799.
10. Скороходов С.С., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1144.
11. Цветков В.Н., Сосновский А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1943. Т. 13. № 9/10. С. 353.
12. Беляев В.В. Вязкость нематических жидкких кристаллов. М.: Физматлит, 2002.
13. Рогунова М.А., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 46.
14. Барматов Е.Б., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 848.
15. Kuzuu N., Doi M. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1984. V. 53. № 3. P. 1031.
16. De Genes 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.
17. Shibaev V.P., Barmatov E.B., Stroganov L.V. // *Modern Topics in Liquid Crystals* / Ed. by Buka A. Singapore: World Scientific, 1993. P. 73.
18. Casagrande C., Veyssie M., Weill C., Finkelmann H. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Lett.* 1983. V. 92. P. 49.
19. Esnault P., Valino F., Martins A.F., Kumar S., Blumstein A. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1987. V. 153. P. 143.

## Rotational Viscosity of the Nematic Phase of Comb-Shaped Copolymers with Mesogenic and Functional Groups in Side Chains

V. V. Andropov\*, E. B. Barmatov\*\*, V. P. Shibaev\*\*, and A. P. Filippov\*

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

\*\*Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

**Abstract**—The dynamics of reorientation in the nematic phase of the comb-shaped functionalized copolymers with different lengths of a flexible fragment in their acid component was studied by the method of orientation elastic deformations in a magnetic field. The effective rotation viscosity  $\gamma_1^*$  and the activation energy  $W$  of orientation processes were determined. It was shown that hydrogen bonding in LC copolymers leads to a decrease in the director reorientation rate. As the length of the spacer in the functional component of copolymers increases, the number of hydrogen bonds increases; thus leading to an increase in the rotation viscosity and activation energy of the orientation process.