

УДК 532.782:538.91

С. Г. Полушин, В. Б. Рогожин, А. В. Захряпа, Т. С. Фискевич,
Е. И. Рюмцев, Н. И. Бойко*

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ДИНАМИКА РАСПЛАВА СМЕКТИЧЕСКОГО ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА

ORIENTATIONAL DYNAMICS OF ISOTROPIC MELT OF SMECTIC COMB-LIKE POLYMER

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет.
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1. E-mail: polushin@land.ru
*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119899 Москва, Ленинские горы, д. 1

Исследована динамика электрического двойного лучепреломления (эффекта Керра) в расплаве гребнеобразного полимера с акриловой основной цепью и мезогенными цианобифенильными боковыми группами выше температуры фазового перехода смектик – изотропная фаза. Впервые у смектика обнаружена неклассическая температурная зависимость времени релаксации индуцированного ориентационного порядка и показано наличие спектра времен релаксации.

Ключевые слова: эффект Керра, время релаксации, гребнеобразный полимер.

The electric birefringence (Kerr effect) dynamics in the melt of a comb-like polymer with an acrylate main chain and mesogenic cyanobiphenyl side groups was investigated above smectic – isotropic phase transition temperature. For the first time it was found that in smectic phase the temperature dependence of relaxation times had no classic character and the presence of the of relaxation times spectrum was established.

Key words: Kerr effect, relaxation time, comb-like polymer.

Введение

Жидкокристаллические вещества выше температуры просветления T_c теряют анизотропные свойства из-за разрушения дальнего ориентационного порядка при фазовом переходе жидкий кристалл – изотропный расплав. Выше температуры T_c в изотропной фазе сохраняется ближний порядок, который быстро убывает с ростом температуры. Его макроскопические проявления наиболее заметны в изотропной фазе вблизи T_c , поэтому они называются «предпереходными» явлениями. Первые эксперименты по наблюдению таких явлений были выполнены в середине прошлого века, в том числе и с использованием электрического двойного лучепреломления (ЭДЛ, эффект Керра).

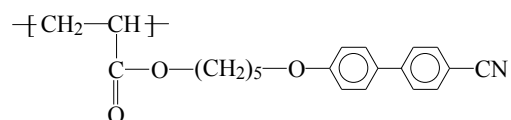
Метод ЭДЛ позволяет изучать равновесные электрооптические свойства изотропной фазы, а также два вида релаксационных процессов: один мелкомасштабный, обусловленный дипольной структурой вещества, и другой — макроскопический, связанный с изменением индуцированного ориентационного порядка в расплаве при включении и выключении электрического поля [1, 2], которому и посвящена настоящая статья. При этом могут использоваться импульсные электрические поля постоянного или синусоидального напряжения [1, 2] или лазерные оптические импульсы [3]. Дина-

мика эффекта Керра в низкомолекулярных ЖК исследована достаточно подробно, а полученные экспериментальные результаты согласуются с теоретическим описанием предпереходных явлений в рамках модели Ландау – Де Жена [4, 5]. В то же время динамические эффекты ближнего порядка в изотропных расплавах высокомолекулярных ЖК остаются малоисследованными [6, 7]. Более того, первые систематические исследования расплавов нематических гребнеобразных полимеров показали несоответствие расчетных и экспериментальных данных по динамике эффекта Керра [8].

Дальнейшие исследования равновесного эффекта Керра и его динамики в широком температурном интервале в изотропных расплавах гребнеобразного ЖК-полимера поли(4-[(4'-циано-1,1'-бифенил-4-ил)окси]бутил-2-акрилата) и его сополимеров с акриловой кислотой или метилакрилатом, а также ЖК-иономера, содержащего ионы рубидия, привели к интересным результатам [9]. У всех этих полимеров в области температур на 10—15 градусов выше температуры фазового перехода нематик – изотропная фаза было впервые обнаружено резкое изменение температурной зависимости времен релаксации индуцированного ориентационного порядка. В то же время явления, обусловленные мелкомасштабной динамикой, такие как электропроводность и дипольная релаксация, хорошо описывались обычной активационной зависимостью, а равновесные электрооптические свойства сополимеров соответствовали модели Ландау – Де Жена. Это указывало на то, что полимеры обладают принципиально иным, отличным от низкомолекулярных соединений механизмом релаксации ориентационного порядка. Нами была предложена флуктуационная модель явления, в которой «неклассическое» поведение времен макроскопической релаксации объясняется температурным изменением вклада основных полимерных цепей в ориентационную макроскопическую динамику расплава [9]. Естественным продолжением этой работы с нематиками явилось выполненное в настоящей работе исследование смектического полимерного образца, в котором на ориентационную динамику изотропной фазы может оказывать влияние ближний смектический порядок. При этом для получения более подробной картины механизмов ориентационной релаксации нами впервые использована методика, позволяющая получить и проанализировать спектр времен свободной релаксации.

Полученные результаты

В работе исследована фракция полимера ЦБО-5-ПА со степенью полимеризации 200, обладавшая смектической А-фазой. Синтез и свойства полимера описаны в работе [10], его структура приведена на рисунке.



Высокая полярность и большая оптическая анизотропия боковых цианобифенильных групп обеспечивает большую величину постоянной Керра, что необходимо для измерений на большом удалении от T_c . Отметим, что вклад основной полимерной цепи в эффект Керра на несколько порядков меньше, чем боковых групп, из-за малой объемной доли цепей и их слабой полярности. Гибкий спейсер $\text{-COO(CH}_2\text{)}_5\text{-}$ придает боковой группе достаточную ориентационную подвижность и относительную независимость от цепи.

Измерения ЭДЛ проводили в ячейках Керра разборной конструкции с плоскими алюминиевыми электродами длиной 0,4 см по ходу луча света. Полимерный расплав

удерживался в межэлектродном зазоре шириной 0,03 см капиллярными силами. Для удаления воздушных пузырьков заполнение ячейки Керра полимером проводили под вакуумом при одновременном нагреве до температуры выше температуры просветления T_c . Прошедший через оптическую систему свет регистрировался фотоумножителем ФЭУ-79, с которого электрический сигнал поступал в аналогово-цифровой преобразователь АКТАКОМ АСК-3106, а с него – на компьютер, где цифровой сигнал сохранялся и обрабатывался. Анализ релаксационных данных выполняли с применением специализированной программы Dynals. Измерения производились в квазистационарном температурном режиме, т. е. при каждой фиксированной температуре образец предварительно выдерживался порядка 10–15 минут, после чего и выполнялись электрооптические измерения.

Измеряемый эффект характеризовался постоянной Керра K , которая связана с индуцированным двойным лучепреломлением Δn и напряженностью электрического поля E законом Керра $K = \Delta n / E^2$. Применялись импульсные электрические поля напряженностью до $E = 25$ кВ/см и длительностью от 1 миллисекунды до 5 секунд.

Динамика ориентационного макроскопического порядка, возникающего в изотропно-жидкой среде в виде реакции на внешнее поле, описывается уравнением:

$$-\frac{\partial F}{\partial S} = \nu \frac{\partial S}{\partial t}.$$

Здесь F – свободная энергия, ν – коэффициент вязкости, t – время, S – параметр ориентационного порядка. Из уравнения следует, что установление макроскопического ориентационного порядка при включении поля происходит моноэкспоненциально $S = S_0[1 - \exp(-\frac{t}{\tau})]$, так же как и релаксация порядка после выключения поля

$S = S_0 \exp(-\frac{t}{\tau})$, причем с одинаковым характеристическим временем τ . Это время, так же как и постоянная Керра K , сильно зависит от температуры:

$$\tau = \frac{\nu}{a(T - T^*)^\gamma}.$$

Показатель γ в теории равен 1, такая же величина γ найдена у низкомолекулярных ЖК. В эксперименте индуцированный ориентационный порядок регистрируется по оптической анизотропии образца. Изменение анизотропии показателя преломления после выключения поля меняется следующим образом: $\Delta n(t) = \Delta n_0 \exp(-\frac{t}{\tau})$, где τ – время релаксации в случае моноэкспоненциального процесса. Зависимость приведенного двойного лучепреломления $\Delta n(t)/\Delta n_0$ от времени t определяли по величине фототока $I(t)$ через фотоумножитель с использованием соотношения $\frac{\Delta n(t)}{\Delta n_0} = \left(\frac{I(t)}{I_0}\right)^{0.5}$, где Δn_0 и I_0 – равновесные значения двойного лучепреломления и фототока соответственно. Средние (интегральные) значения времен релаксации τ в случае сложного релаксационного процесса можно определить из площади под кривой зависимости $\Delta n(t)/\Delta n_0$ от t . Оказалось, что температурная зависимость интегрального времени релаксации у смектического ЦБО-5-ПА, которая приведена на рис. 1, имеет тот же аномальный, радикально отличаю-

щийся от теоретического, вид, как у ранее исследованных нематических полимеров [9]. Например, показатель γ может принимать значения порядка 3—4.

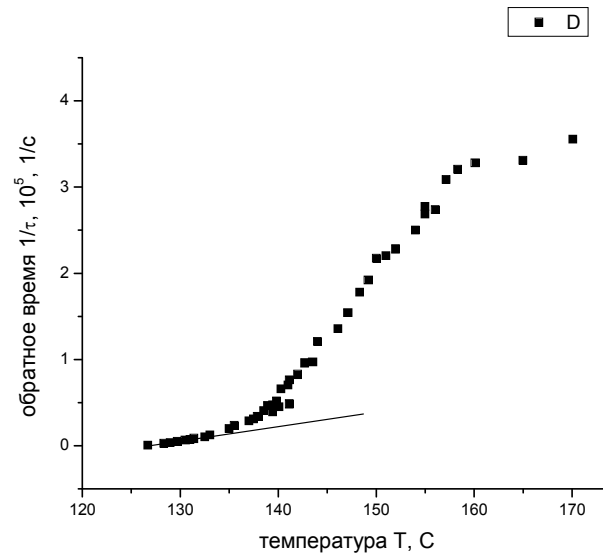


Рис. 1. Температурная зависимость интегрального обратного времени релаксации ориентационного порядка в изотропном расплаве полимера ЦБО-5-ПА

Анализ полученных данных позволил выделить в спектре релаксации четыре релаксационных процесса, четыре экспоненты с характерными временами, различающимися на 5—6 порядков, — от микросекунд до долей секунды.

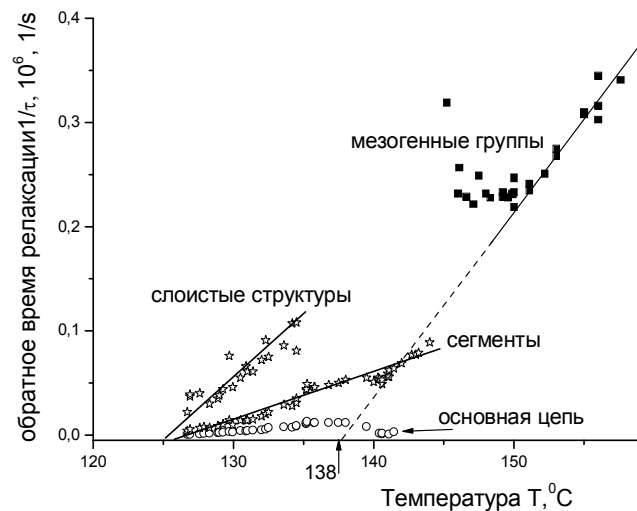


Рис. 2. Температурная зависимость обратных времен релаксации ориентационного порядка в изотропном расплаве полимера ЦБО-5-ПА для четырех различных процессов, за которые ответственны основные цепи, их сегменты, а также мезогенные группы, в том числе и входящие в локальные квазисмектические слоевые структуры

Исходя из химической структуры гребнеобразного полимера ЦБО-5-ПА, для этих релаксационных процессов можно предложить соответствующие молекулярные механизмы. Наименьшее время, по-видимому, связано с ориентацией боковых мезогенных групп, а наибольшее время определяется подвижностью полимерных цепей. Второе по величине время может быть временем релаксации сегментов полимерной цепи. Наконец, четвертое время может быть связано с групповой релаксацией мезогенных групп, объединенных ближним порядком в квазисмектические слои.

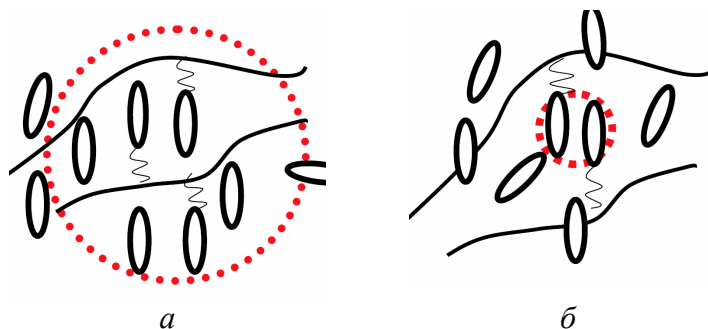


Рис. 3. Состав участников молекулярного ансамбля, входящего во флуктуации ближнего порядка в изотропном расплаве гребнеобразного полимера, меняется в зависимости от температуры :
 а – вблизи фазового перехода ЖК – изотропная фаза, б – на удалении от перехода, при $(T-T^*) \geq 10 K$

Согласно предложенной нами ранее модели, установление и релаксация ориентационного порядка в электрическом поле определяется флуктуациями ближнего порядка в изотропном расплаве гребнеобразного полимера (рис. 3). Размеры флуктуаций и, соответственно, состав участников молекулярного ансамбля, существенно меняются с температурой. При температурах, близких к T_c , в ориентационной динамике участвуют как мезогенные группы, так и основные цепи, а это подразумевает большие времена релаксации.

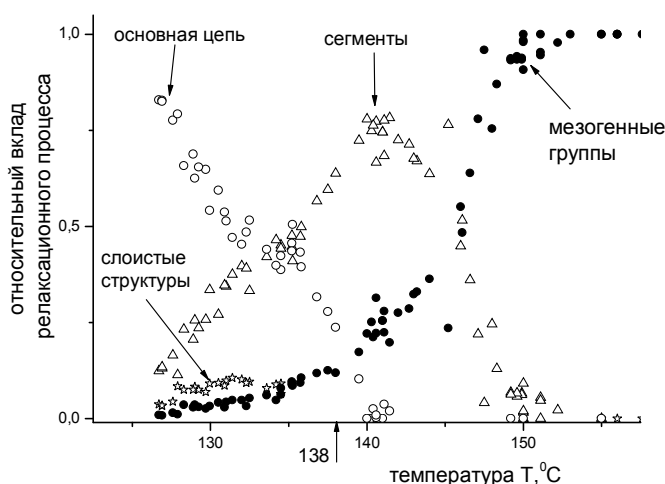


Рис. 4. Программа *Dynals* позволяет определить вклад при разных температурах каждого из четырех обнаруженных релаксационных процессов. Сумма всех вкладов равна единице

Нескольким градусами выше, при $(T-T^*) \geq 10$ K, длина корреляции становится меньше расстояния между цепями. В этих условиях основные цепи оказываются «выключенными» из динамического процесса, поскольку мезогенные группы благодаря длинным спейсерам движутся относительно независимо от них, в результате характерные времена релаксации резко падают.

Экспериментально наблюдаемое изменение роли каждого молекулярного механизма с температурой хорошо иллюстрирует программа *Dynals*. На рисунке 4 представлена зависимость вклада каждого релаксационного процесса (величина вклада отложена по шкале Y) в общую динамику при разных температурах (шкала X). Видно, что вблизи T_c основной вклад, близкий по величине к 1, вносят полимерные цепи. Затем их доля падает с температурой, но нарастает доля сегментов цепи. Вклад механизма, связанного с боковыми группами, постоянно растет, и при больших температурах он остается единственным.

Обратим внимание на то, что как нами установлено [11], во фракции полимера ЦБО-5-ПА со степенью полимеризации 200 изотропная фаза представлена двумя различными областями, выше и ниже $T_{кр} = 138$ °С, которые различаются ближним порядком. Поэтому представляется закономерным, что в районе 138 °С при температуре структурного перехода изотропная фаза 1 – изотропная фаза 2 из спектра пропадают времена, связанные с квазисмектическими слоями, так как, вероятно, происходит переход от ближнего смектического к ближнему нематическому порядку.

Выводы

В изотропном расплаве гребнеобразного смектического полимера релаксация индуцированного порядка имеет аномальный характер, не согласующийся с моделью Ландау – Де Жена: интегральное время релаксации, так же как и у ранее исследованных нематических полимеров, резко уменьшается с увеличением температуры при удалении от T_c более чем на 10—15 градусов. Выделены четыре времени релаксации, которые могут быть связаны с различными молекулярными механизмами. При изменении температуры радикально меняется соотношение между вкладами этих механизмов в релаксацию. Все результаты хорошо согласуются с предложенной нами ранее флуктуационной моделью явления [9].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00831-а.

Список использованной литературы

1. Tsvetkov V. N., Rjuntsev E. I. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. Vol. 80. P. 135.
2. Рюмцев Е. И., Агафонов М. А., Ротинян Т. А., Цветков В. Н. // ДАН СССР. 1984. Т. 270. С. 1367.
3. Wong G. K. L., Shen Y. R. // Phys. Rev. Lett. 1973. Vol. 30. P. 895.
4. De Gennes P. G., Prost J. The Physics of Liquid Crystals. New York : Oxford Univ. Press, 1993.
5. Cang H., Li J., Fayer M. D. // Chemical Physics Letters. 2002. Vol. 366. P. 82.
6. Fuhrmann Th., Hosse M., Lieker I., Rubner J., Stracke A., Wendorff J. H. // Liquid Crystals. 1999. Vol. 26, № 5. P. 779.
7. Eich M., Ullrich K., Wendorff J. H., Ringsdorf H. // Polymer. 1984. Vol. 25. P. 1271—1276.
8. Rjuntsev E. I., Polushin S. G., Tarasenko K. N., Barmatov E. B., Shibaev V. P. // Liq. Cryst. 1996. Vol. 21, № 6. P. 777.

~~~~~

9. *Полушин С. Г., Филиппов С. К., Фискевич Т. С., Барматов Е. Б., Рюмцев Е. И.* // Высокомо-  
мол. соед. Серия С. 2010. Т. 52, № 7. С. 1256—1266.
10. *Костромин С. Г., Шibaев В. П. и др.* // Высокомо-  
мол. соед. Серия А. 1996. Т. 38, № 9.  
С. 1566—1575.
11. *Полушин С. Г., Рогожин В. Б., Захряпа А. В., Рюмцев Е. И., Бойко Н. И.* // Жидкие кристал-  
лы и их практическое использование. 2012. Вып. 4. С. 81—85.

*Поступила в редакцию 20.09.2012 г.*