Письма в ЖЭТФ, том 110, вып. 8, с. 521 – 525 © 2019 г. 25 октября

Релаксация индуцированного ориентационного порядка в изотропной фазе нематического полимера

В. Б. Рогожин[+], *С. Г. Полушин*[+1)], *И. Е. Лезова*[+], *Г. Е. Полушина*[+], *Е. И. Рюмцев*[+], *Н. А. Никонорова*[*1)]

[+]*Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 С.-Петербург, Россия*

[*]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004 С.-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 21 августа 2019 г.
После переработки 21 августа 2019 г.
Принята к публикации 9 сентября 2019 г.

Методами эффекта Керра и диэлектрической спектроскопии исследована ориентационная динамика в изотропной фазе гребнеобразного нематического полимера с мезогенными и функциональными боковыми группами. Впервые установлено, что в мезогенном полимере, в отличие от низкомолекулярных мезогенов, процесс релаксации электрического двойного лучепреломления расплава выше температуры фазового перехода нематик–изотропная фаза может быть представлен суммой нескольких экспоненциальных процессов, два из которых играют определяющую роль. Эти процессы сменяют друг друга на интервале температур порядка 50 градусов. Диэлектрическая спектроскопия также позволила выделить два процесса ориентационной релаксации, один обусловлен вращением боковых мезогенных групп, а второй связан с движением сегментов основной цепи.

DOI: 10.1134/S0370274X19200025

Изотропная фаза жидкокристаллических (ЖК) веществ характеризуется нарастанием ближнего порядка по мере приближения к температуре фазового перехода (T_c) в жидкокристаллическое состояние. Ближний порядок играет значительную роль в ряде физических явлений, наблюдаемых в изотропной фазе ЖК, включая статическое электрическое двойное лучепреломление (ЭЛД или эффект Керра), и релаксацию ЭДЛ в импульсном электрическом поле [1–6]. Обсуждаемые эффекты характерны для температурного интервала в несколько десятков градусов выше T_c, за исключением области непосредственно возле фазового перехода, где флуктуации порядка становятся очень большими. Эффекты эти хорошо изучены, а теоретическая модель Ландау–де Жена [7, 8], используемая для описания фазовых переходов в жидких кристаллах, успешно применяется при анализе предпереходных явлений в изотропной фазе низкомолекулярных ЖК. Согласно теории, время релаксации ЭДЛ в изотропном расплаве ЖК зависит от температуры как $\tau \sim \nu/(T - T^*)^\gamma$. Здесь τ – время релаксации, ν – вязкостный коэффициент, T^* – температура мнимого фазового перехода второго рода, которая для низкомолекулярного нематика примерно на 1° выше T_c. Показатель γ в теории равен 1, что для низкомолекулярных ЖК с точностью до 10^{-2} подтверждается экспериментом [9]. Жидкокристаллические полимеры отличаются от низкомолекулярных ЖК существенно более сложной молекулярной архитектурой. Немногочисленные исследования изотропных расплавов гребнеобразных ЖК полимеров показали, что температурная зависимость статического ЭДЛ у полимеров выглядит таким же образом, как и у низкомолекулярных ЖК: постоянная Керра $K \sim 1/(T - T^*)^\gamma$, где $\gamma = 1$ [10–12]. В то же время оказалось, что применение подхода Ландау–де Жена для описания динамики ЭДЛ в полимере дает неожиданные результаты. Так, было установлено, что время релаксации, рассчитанное из вращательной вязкости полимера в ЖК фазе, в несколько раз отличается от τ, измеренного в эксперименте [11], а показатель γ достигает значения 1.5 [13]. Для выяснения причин таких отклонений нами были исследованы ЖК полимеры с различной молекулярной структурой [14]. Для всех полимеров было найдено, что $\gamma > 1$, а при увеличении внутри- и межмолекулярного взаимодействия за счет введения в структуру полимера функциональных (кислотных) боковых групп показатель γ возрастет вплоть до трех. Важно отметить, что прочие динамические характеристики полимерных расплавов, не связанные с эффектами ближнего порядка, такие как вязкость, электропроводность, частотная дисперсия эффекта Керра описываются классиче-

1)e-mail: s.polushin@spbu.ru; n_nikonorova2004@mail.ru

ским образом [14]. По результатам анализа нами была предложена модель ориентационной динамики в ЖК полимерах, которая объясняет аномально большую величину показателя γ тем, что из-за температурного изменения длины корреляции происходит смена одного механизма вращательной релаксации, в котором участвуют полимерные цепи, другим механизмом, где цепи не играют существенной роли. Модель подразумевает сложный характер релаксации, поэтому настоящая работа была нацелена на анализ спектра релаксации ЭДЛ для выделения вкладов различных ориентационных механизмов.

В работе исследованы электрооптические свойства расплава гребнеобразного нематического полиакрилата Cop-9.7 с цианобифенильными и карбоксильными боковыми группами [15, 16]. Цианобифенильные мезогенные группы отвечают за образование нематической фазы. Сильнополярная концевая –CN группа обеспечивает достаточную величину электрооптического эффекта на необходимом для измерений температурном интервале. Сополимер содержит 9.7 мол. % функциональных кислотных групп –COOH, которые формируют внутри- и межмолекулярные водородные связи, и тем самым влияют на динамику расплава.

Измерения ЭДЛ проводили в ячейке Керра с электродами длиной 0.4 см и межэлектродным зазором 0.03 см. Применяли импульсные электрические поля напряженностью до 25 кВ/см, со временем спада электрического импульса менее 10^{-7} с. Измеряемый эффект характеризовался постоянной Керра K, которая связана с индуцированным двойным лучепреломлением Δn и напряженностью электрического поля E законом Керра $K = \Delta n/E^2$. 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, t – время, S – параметр ориентационного порядка. Отсюда следует, что релаксация порядка после выключения поля происходит экспоненциально $S = S_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ с характеристическим временем τ. В эксперименте изменение индуцированного порядка регистрировалось по оптической анизотропии образца $\Delta n(t) = \Delta n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$. Из полученной зависимости $\Delta n(t)/\Delta n_0$ от t (вставка на рис. 1) определялось время релаксации как $\tau = \int\limits_0^t \frac{\Delta n(t)}{\Delta n_0} dt$.

Температурная зависимость $1/\tau$, построенная в двойном логарифмическом масштабе (рис. 1), имеет такой же аномальный характер, как и у ранее исследованных ЖК полимеров [13, 14]. Показатель

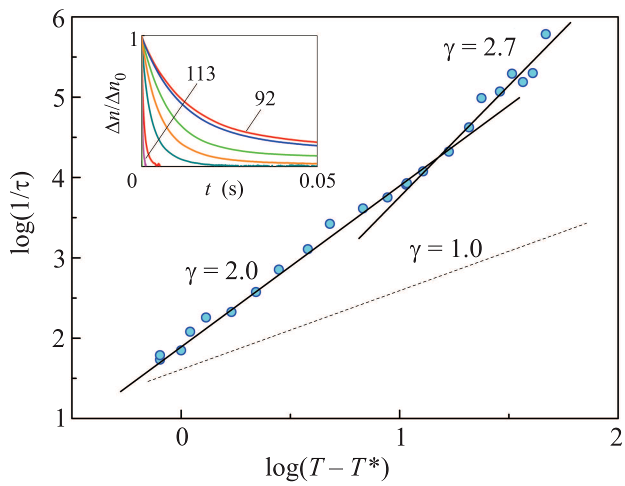

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурная зависимость обратного интегрального времени релаксации τ ориентационного порядка в изотропном расплаве полимера Cop-9.7. Пунктир соответствует теоретическому значению $\gamma = 1$. На вставке показаны кривые спада приведенного двойного лучепреломления в интервале температур от 113 до 92 °C

γ превосходит теоретическое значение, равное 1, и находится в интервале 2.0–2.7. Причиной аномальной релаксации может являться сложный характер релаксационного процесса. В таком случае кривая спада фототока $f(t)$ может быть описана линейной комбинацией, состоящей из i экспоненциальных членов: $f(t) = \sum\limits_{o=1}^{N} a_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$, где τ_i – парциальные времена релаксации, a_i – парциальные амплитуды, $a_i = f_i(0)/\Sigma f_i(0)$. Известно, что процедура разделения экспонент является нетривиальной задачей, обусловленной фундаментальными математическими ограничениями, и на практике она решается различными способами [17]. Мы использовали распространенный метод, при котором экспериментальные данные представляются в полулогарифмических координатах $\ln[\Delta n(t)/\Delta n_0]$ от t. При таком построении выделяется прямолинейный отрезок с наибольшим парциальным временем τ_i, затем данные этой компоненты вычитаются из массива данных исходной кинетической кривой. Затем процедуру неоднократно повторяют для выделения других экспонент.

При разделении релаксационной кривой получаем несколько экспоненциальных процессов (рис. 2), для которых парциальные амплитуды существенно различаются, (рис. 3). Очевидно, что главную роль играют два процесса с номерами 3 и 4, различающиеся друг от друга по времени почти на порядок.

Вблизи перехода, при температурах близких к $T^* \approx T_c$, полностью доминирует более медленный

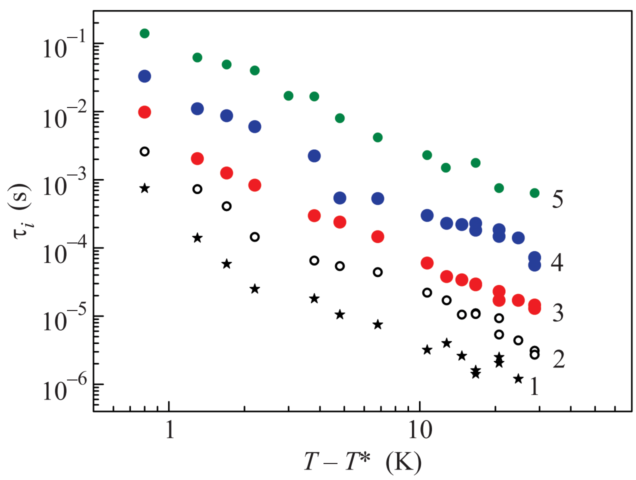

Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурная зависимость парциальных времен релаксации τ_i; $i = 1 - 5$. На графике процессы отмечены цифрами. Крупными точками выделены основные процессы 3 и 4

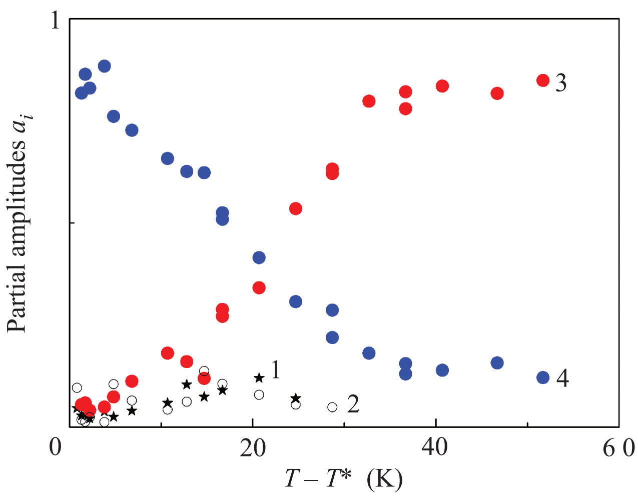

Рис. 3. (Цветной онлайн) Парциальные амплитуды a_i в зависимости от относительной температуры для процессов 1, 2, 3 и 4 в изотропном расплаве полимера Cop-9.7

процесс 4. По мере повышения температуры его вклад уменьшается. При больших температурах преобладающим становится быстрый процесс номер 3. Такая закономерность хорошо объясняется моделью, предложенной в работе [14]. Релаксация ориентационного порядка при выключении поля связана с разупорядочением флуктуаций нематического типа. Размеры флуктуаций заданы длиной корреляции r_c, зависящей от температуры: $r_c = r_0[T^*/(T - T^*)]^{0.5}$. Важно, что при изменении r_c неизбежно меняется состав молекулярного ансамбля, участвующего во флуктуации. При низкой температуре флуктуации достигают размера ~ 100 Å [14]. Это заметно больше расстояния между соседними цепями, которое примерно равно длине мезогенных групп – 20 Å, поэтому в состав ансамбля сегменты цепей входят вместе с мезогенными группами. В результате при низких температурах время релаксации определяется медленным движением полимерных сегментов совместно с мезогенными группами (процесс 4). При высоких температурах ($(T - T^*) \geq 20$ K) длина корреляции становится меньше 20 Å. При этом размеры флуктуаций настолько малы, что в них могут участвовать только носители ориентационного порядка (мезогенные группы), которые благодаря спейсерам $-(CH_2)_4-$ имеют определенную независимость от полимерных цепей. Движение мезогенных групп отвечает более быстрому основному процессу 3.

В работе также были измерены времена диэлектрической релаксации, как в изотропной, так и в ЖК фазе. Диэлектрические спектры получены на диэлектрическом спектрометре Concept-21 Novocontrol Tecnologies с частотным анализатором высокого разрешения Alpha-ANB в интервале частот f от 10^{-1} до 2×10^6 Гц и температур от 20 до 200 °C. Исходными образцами служили пленки, полученные прессованием при температуре, превышающей на несколько градусов температуру изотропизации T_c. В качестве электродов использовали латунные диски. Диаметр верхнего диска составлял 20 мм. Толщина образца задавалась 50-микронными кварцевыми волокнами.

В исследуемой области температур и частот диэлектрические спектры – частотные зависимости фактора диэлектрических потерь $\varepsilon'' = \varphi(f)$, свидетельствовали о наличии двух областей максимума ε'', обозначенные как α и δ процессы. Они обусловлены процессами релаксации дипольной поляризации, что подтверждается смещением максимумов с ростом температуры в сторону высоких частот. Диэлектрические спектры описаны эмпирическим уравнением Гаврилиака–Негами (HN) [18]. Характеристические времена релаксации $\tau_{\max}$ определяли по частотному положению $\varepsilon''_{\max}$ по формуле [19]:

$$\tau_{\max} = \tau_{\mathrm{HN}} \left[\frac{\sin\left(\dfrac{\pi(\alpha_{\mathrm{HN}})\beta_{\mathrm{HN}}}{2(\beta_{\mathrm{HN}}+1)}\right)}{\sin\left(\dfrac{\pi(\alpha_{\mathrm{HN}})}{2(\beta_{\mathrm{HN}}+1)}\right)} \right]^{1/(\alpha_{\mathrm{HN}})}.$$

Значения $\tau_{\max}$, рассчитанные по формуле HN в области α и δ процессов даны на рисунке рис. 4.

Выше T_c температурная зависимость $\log \tau_{\max} = \varphi(1/T)$ линейна и описывается уравнением Аррениуса: $\tau(T)_{\max} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$, где $\tau_0 = \tau_{\max}$ при $T \to \infty$, E_a – энергия активации, R – газовая кон-

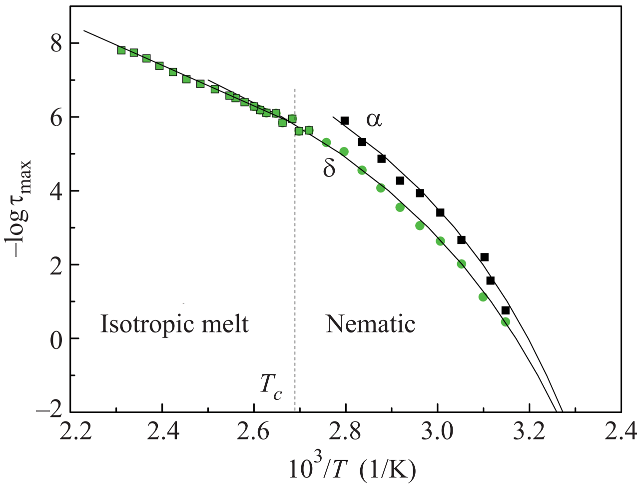

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимости $-\log \tau_{\max}$ от обратной температуры для процессов α и δ в изотропной и ЖК фазах полимера Cop-9.7

станта. Значения параметров $-\log \tau_0$ и E_a составляют 22 ± 2 и 23 ± 3 ккал/моль, соответственно. Ниже T_c температурные зависимости $\log \tau_{\max}$ для α и δ процессов криволинейны и описываются эмпирическим уравнением Фогеля–Фульчера–Таммана–Гессе $\tau_{\max} = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right)$, где τ_0, B и T_0 – не зависящие от температуры параметры.

Нелинейность температурных зависимостей $-\log \tau_{\max}$ характерна для кооперативных форм молекулярной подвижности, когда энергия активации изменяется с температурой. К кооперативной форме молекулярной подвижности относится, прежде всего, сегментальная подвижность, связанная с переходом в высокоэластическое состояние. Для гребнеобразных ЖК полимеров, как и для исследованного в работе полимера, выше температуры стеклования наблюдали вместо одного (как в большинстве полимеров других классов) два кооперативных процесса, α и δ [20–23]. Кооперативность релаксации также, как и сложность молекулярной архитектуры гребнеобразных ЖК полимеров, приводят к трудностям в интерпретации молекулярных механизмов диэлектрической релаксации. Обычно α-процесс связывают с сегментальной подвижностью – перемещением отдельных кинетически независимых участков цепи (сегментов), состоящих из нескольких мономерных звеньев. В α процесс также вносит вклад переориентация мезогенной группы вокруг длинной оси. Второй по температурной шкале, δ процесс, соотносится с кооперативным вращением боковых мезогенных групп вокруг короткой оси.

Кооперативные релаксационные процессы отражают движение относительно крупных частей молекулы. Параметры этого движения наиболее чувствительны к химическим и морфологическим особенностям полимера. Из сказанного понятно, почему так меняется характер релаксации при фазовом переходе нематик – изотропная фаза. На графике рис. 4 видно, что в изотропной фазе исчезает сегментальное движение (α процесс), а температурная зависимость δ процесса становится прямолинейной. В ЖК фазе при наличии дальнего ориентационного порядка движение боковых групп сильно кооперировано, кроме того, существует сильная динамическая связь между мезогенными фрагментами и основной цепью. При исчезновении дальнего порядка мезогенные группы становятся более независимыми друг от друга и от основной цепи.

Таким образом, как диэлектрическая спектроскопия, так и, впервые, метод ЭДЛ, обнаруживают присутствие в ориентационной динамике гребнеобразного ЖК полимера двух основных релаксационных процессов, что хорошо согласуется с предложенной нами ранее флуктуационной моделью явления [14]. Один процесс является движением боковых мезогенных групп вокруг короткой оси, тогда как другой обусловлен ориентацией сегментов основной цепи совместно с ее окружением. По данным диэлектрической спектроскопии, дальний нематический порядок способствует кооперативному характеру релаксационного движения в ЖК фазе. О сильном влиянии ближнего порядка на динамику изотропной фазы свидетельствует эффект Керра.

1. J. Prost and J. R. Lalanne, Phys. Rev. A **8**, 2090 (1973).
2. G. K. L. Wong and Y. R. Shen, Phys. Rev. A **10**, 1277 (1974).
3. E. G. Hanson, Y. R. Shen, and G. K. L. Wong, Phys. Rev. A **14**, 1281 (1976).
4. R. Yamamoto, S. Ishihara, and S. Hayakawa, Phys. Lett. A **69**, 276 (1978).
5. М. А. Агафонов, С. Г. Полушин, Т. А. Ротинян, Е. И. Рюмцев, Кристаллография **31**, 528 (1986).
6. Е. И. Рюмцев, С. Г. Полушин, К. Н. Тарасенко, А. П. Ковшик, Журнал физической химии **69**, 940 (1995).
7. P. G. de Gennes, Mol. Cryst. Liquid Cryst. **12**, 193 (1971).
8. P. G. de Gennes, Phys. Lett. A **90**, 454 (1969).
9. J. J. Stankus, R. Torre, C. D. Marshall, S. R. Greenfield, A. Sengupta, A. Tokmakoff, and M. D. Fayer, Chem. Phys. Lett. **194**, 213 (1992).

10. M. Eich, K. Ullrich, J. H. Wendorff, and H. Ringsdorf, Polymer **25**, 1271 (1984).
11. E. I. Rjumtsev, S. G. Polushin, K. N. Tarasenko, E. B. Barmatov, and V. P. Shibaev, Liquid Cryst. **21**, 777 (1996).
12. Th. Fuhrmann, M. Hosse, I. Lieker, J. Rubner, A. Stracke, and J. H. Wendorff, Liquid Cryst. **26**, 779 (1999).
13. V. Reys, Y. Dormoy, J. Gallani, P. Martinoty, P. Le Barny, and J. Dubois, Phys. Rev. Lett. **61**, 2340 (1988).
14. С. Г. Полушин, С. К. Филиппов, Т. С. Фискевич, Е. Б. Барматов, Е. И. Рюмцев, Высокомол. соединения С **52**, 1256 (2010).
15. Е. Б. Барматов, М. В. Барматова, Т. Е. Гороховская, В. П. Шибаев, Высокомол. соединения А **40**(4), 535 (1998).
16. С. Г. Полушин, А. Б. Мельников, Г. Е. Полушина, Е. Б. Барматов, В. П. Шибаев, А. В. Лезов, Е. И. Рюмцев, Высокомол. соединения, А **43**(5), 817 (2001).
17. A. A. Istratov and O. F. Vyvenko, Rev. Sci. Instrum. **70**(2), 1233 (1999).
18. S. Havriliak and S. Negami, Polymer **8**, 161 (1967).
19. R. Diaz-Calleja, Macromolecules **33**, 8924 (2000).
20. R. Zentel, G. R. Strobl, and H. Ringsdorf, Macromolecules **18**, 960 (1985).
21. G. S. Attard, G. Williams, G. W. Gray, D. Lacey, and P. A. Gemmei, Polymer **27**, 185 (1986).
22. K. Araki, Polymer **22**, 540 (1990).
23. N. A. Nikonorova, T. I. Borisova, and V. P. Shibaev, Macromol. Chem. Phys. **201**, 226 (2000).