

руживал явно мутности и невозможно было заранее предполагать наличие в нем микрогеля. Хроматограммы, полученные с помощью дифференциальных рефрактометров R-403 и P-23, проявляют не очень большое, но явное отличие в области $V \leq 39$, что подтверждает присутствие в образце 2 ПДАИФ микрогеля с размером частиц более 60 нм, но в меньшем количестве и с меньшими максимальными размерами частиц, чем для ПДАИФ образца 1.

Таким образом, использование в ГПХ комбинации этих двух дифференциальных рефрактометров — хороший метод анализа ММР полимеров, содержащих микрогель, с оценкой количества и размеров микрочастиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gorton A. D., Pendle T. D. Rubber Chem. and Technol., 1983, v. 56, p. 676.
2. Price C., Forget J. L., Boot C. Polymer, 1977, v. 18, № 5, p. 526.
3. Зельвенский В. Д., Каминский В. А. В кн.: Итоги науки и техники. Хроматография. М.: ВИНИТИ, 1984, т. 5, с. 3.
4. Van-Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Мир, 1976, с. 248.

Поступила в редакцию
15.VII.1985

УДК 541.64:539.2

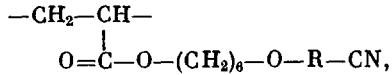
ВОЗВРАТНАЯ НЕМАТИЧЕСКАЯ ФАЗА В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Губина Т. И., Костромин С. Г., Тальрозе Р. В.,
Шибаев В. П., Платэ Н. А.

Как показали исследования последних лет [1–3], для гребнеобразных ЖК-полимеров характерно большинство из известных типов мезофаз. При этом во всех случаях реализуется классическая последовательность ЖК-фаз, т. е. при понижении температуры менее упорядоченные мезофазы (нематическая, холестерическая) сменяются более упорядоченными смектическими фазами.

В настоящей работе представлен пример неизвестного ранее для ЖК-полимеров возвратного полиморфизма, для которого характерно нарушение этой последовательности и появление нематической фазы¹ ниже смектической по шкале температур.

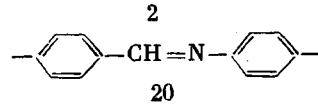
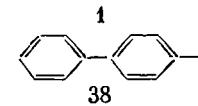
Были изучены гребнеобразные поликарилаты с CN-замещенными мезогенными группами общей формулы



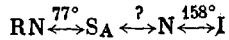
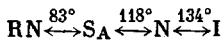
свойства которых представлены ниже.

Полимер, №

R
 T_c



Тип мезофазы и фазовые переходы



¹ В дальнейшем эту фазу, как и в случае низкомолекулярных ЖК-кристаллов, будем называть возвратной нематической фазой RN в отличие от высокотемпературной нематической фазы N.

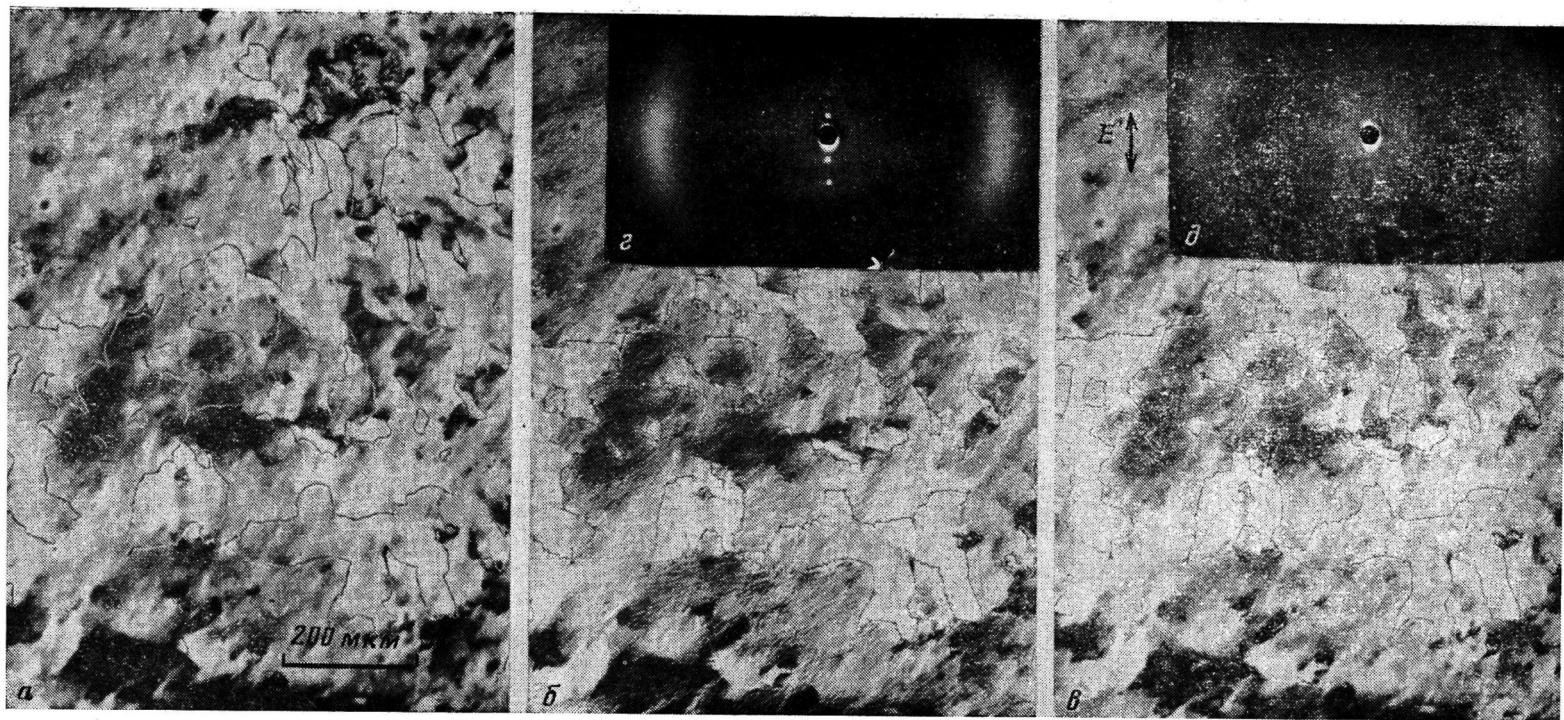


Рис. 1. Оптические текстуры (*a*–*c*) и текстуррентгенограммы (*e*, *f*) полимера 1 в N-фазе при 125° (*a*), в S_Л-фазе при 100° (*b*, *e*) и в RN-фазе при 25° (*c*, *f*). *a*–*c* – $\times 200$; *e*, *f* – *E* – направление действия ориентирующего электрического поля (*e*, *f*)

Оптические текстуры полимеров изучали в скрещенных поляризаторах оптического микроскопа МИН-8. Исследование электрооптических явлений в полимерах проводили в сандвичевой ячейке из двух плоских прозрачных электродов, к которым подводили переменное напряжение ($f=50$ Гц). Изменение светопропускания образца под действием электрического поля регистрировали ФЭУ. Рентгенографические исследования в электрическом поле при различных температурах проводили на аппарате УРС-55 с использованием специальной ячейки, позволяющей ориентировать образец полимера в электрическом поле напряженностью до 40 кВ/см.

Оптические текстуры полимера 1 при различных температурах приведены на рис. 1. В температурной области 120–134°, т. е. ниже температуры перехода полимера в изотропный расплав, наблюдается характерная для нематической фазы мраморная текстура [4] с множеством нитеобразных дисклинаций (рис. 1, а). При охлаждении образца ниже 118° плоские участки мраморной текстуры разрушаются (рис. 1, б), на дисклинациях появляются изломы. В результате образуется оптическая картина, напоминающая веерную текстуру смектиков. При 83° происходит восстановление нематической текстуры (рис. 1, в). Близкие по характеру изменения наблюдаются и у полимера 2.

Данные рентгеновского эксперимента подтверждают наличие возвратного полиморфизма. Малоугловые рефлексы, расположенные на меридиане рентгенограммы и свидетельствующие о слоевом характере структуры

с нормальным расположением боковых мезогенных групп по отношению к плоскости слоя, характерны для смектической S_A -фазы (рис. 1, г) и исчезают при переходе из S_A - в RN-фазу (рис. 1, д).

Переход $S_A \leftrightarrow RN$ в ориентированных электрическим полем образцах полимеров имеет ряд особенностей, не характерных для аналогичных переходов в низкомолекулярных ЖК. Во-первых, температура этого перехода зависит от напряжения электрического поля, причем снижение этой температуры T_p может достигать 10° (рис. 2). Это необычное свойство приводит к важному следствию. В области температур, для которых существует зависимость T_p от напряжения U фазовый переход может быть индуцирован только изменением величины приложенного электрического напряжения (рис. 2).

Рис. 2. Зависимость температуры фазового перехода $S_A \leftrightarrow RN$ (T_p) от напряжения приложенного электрического поля ($d=15$ мкм) для полимеров 1 (1) и 2 (2)

переход может быть индуцирован только изменением величины приложенного электрического напряжения (рис. 2).

Во-вторых, анализируя свойства полимеров в фазе, можно констатировать, что в отличие от возвратных нематических фаз низкомолекулярных соединений, а также обычных нематических фаз, как низкомолекулярных, так и полимерных ЖК, полимеры 1 и 2 в RN-фазе не ориентируются электрическим полем с образованием псевдоизотропной гомеотропной структуры, в которой оптическая ось одноосного «жидкого монокристалла» направлена вдоль направления силовых линий электрического поля и совпадает с направлением падающего света. Более того, эта текстура, образующаяся при действии электрического поля на полимеры 1 и 2 в N- и S_A -фазах, не сохраняется при переходе в возвратную нематическую фазу, и при температуре перехода в предварительно гомеотропно ориентированном образце возникает двулучепреломление [5, 6].

Столь существенное различие в поведении обычной и возвратной нематических фаз не характерно для низкомолекулярных систем, где общепринятой считается точка зрения о структурной эквивалентности двух нематических фаз [7, 8]. Полученные в настоящей работе экспери-

ментальные данные не позволяют однозначно перенести это утверждение на полимерные системы и прежде всего потому, что именно при переходе в RN-фазу нарушается гомеотропная, оптически одноосная ориентация. Для объяснения наблюдавших закономерностей следует, по-видимому, рассматривать возможность образования в гребнеобразных полимерах необычной двуосной возвратной нематической фазы как следствие особого конформационного состояния макромолекул гребнеобразных полимеров.

Дальнейшие исследования диэлектрических, оптических и реологических характеристик ЖК-полимеров позволяют ответить на вопрос о причинах различия их структурно-оптических и ориентационных свойств в нематической и возвратной нематической фазах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980. 304 с.
2. Platé N. A., Freidzon Ya. S., Shibaev V. P. Pure and Applied Chem., 1985, v. 57, № 11, p. 1715.
3. Finkelmann H. Advances in Polymer Sci., 1984, v. 60/61, p. 99.
4. Demus D., Richter L. Textures of liquid crystals. Leipzig: Verlag Grundstoffindustrie, 1980. 228 p.
5. Talroze R. V., Sinitzyn V. V., Shibaev V. P., Platé N. A. In: Polymeric Liquid Crystals / Ed. by Blumstein, N. Y.: Plenum Press, 1985, p. 331.
6. Talroze R. V., Sinitzyn V. V., Shibaev V. P., Platé N. A. Polymer Bull., 1982, v. 6, p. 309.
7. Cladis P. E. Phys. Rev. Letters, 1975, v. 35, p. 48.
8. Guillou D., Cladis P. E. Phys. Rev. Letters, 1978, v. 40, p. 1599.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.VII.1985.