

соответствующей ей равновесной функции распределения. Более слабая, чем в случае β -процесса, зависимость характеристик α -процесса от величины ΔT объясняется тем, что α -процесс характеризует поведение $\Psi(t)$ при больших временах, когда влияние на диссипативные процессы первоначального вида функции распределения, соответствующего равновесному при T_1 , в значительной степени уменьшается. Несколько сложнее понять рост с увеличением T , среднего времени релаксации $\langle \tau_2 \rangle$, характеризующего β -процесс. Дело в том, что с повышением T , возрастает общая доля относительно больших флуктуаций $v > v_1$, соответствующих области некооперативной перестройки и характеризуемых большими скоростями диссипации (рис. 2, кривая 2). Однако при этом в самой области $v > v_1$ может произойти перераспределение флуктуаций таким образом, что за счет перемещения в данную область максимума функции распределения (рис. 2, точка v_{m2}) средняя величина флуктуации, соответствующая области $v > v_1$, может при более высокой температуре T^2 , оказаться меньше, чем при более низкой T^1 , т. е. $v_{cp2} < v_{cp1}$ (рис. 2), что и приведет к росту среднего времени релаксации.

Таким образом, именно рассмотрение распределения флуктуаций плотности в аморфной системе позволяет описать влияние предыстории на динамические свойства полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kovacs A. T. // Fortschr. Hochpolym. Forsch. (Advances Polymer Sci.). 1963. V. 3. P. 394.
2. Rostishvili V. G., Nekhoda A. R., Irzhak V. I., Rozenberg B. A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 6. P. 1041.
3. Robertson R. E. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. № 4. P. 597.
4. Oleynik E. F., Bulatov V. V., Gusev A. A. // Makromolek. Chem. Suppl. 1984. V. 6. P. 305.
5. Lee H., Jamieson A. M., Simha R. // Colloid and Polymer Sci. 1980. V. 258. № 5. P. 545.
6. Patterson G. D., Lindsey C. R., Stevens J. R. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 2. P. 643.
7. Comer Ribelles J. L., Calleja Diaz R. // Polymer Engng Sci. 1984. V. 24. № 15. P. 1202.
8. Nekhoda A. R., Rostishvili V. G., Irzhak V. I., Irzhak T. F. // Chem. Phys. Letters. 1984. V. 108. № 4. P. 363.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию:
29.I.1988

УДК 541.64:532.77

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА ПОЛИДЕКАМИТИЛЕНФУМАРОИЛ-бис-(4-ОКСИБЕНЗОАТА) В 4,4'-ПЕНТИЛЦИАНОБИФЕНИЛЕ

Пашковский Е. Э., Билибин А. Ю., Френкель С. Я.

Важный аспект изучения природы ЖК-состояния термотропных полимеров – определение размеров и формы полимерных цепей в ЖК-фазах. В работах [1, 2] отмечалось, что форма и размеры цепей в нематической фазе могут сильно отличаться от соответствующих характеристик в изотропной фазе, что обусловлено наличием ориентационно-зависимых

взаимодействий между сегментами цепи и нематическим окружением.

Изучение динамических свойств разбавленных растворов полимеров в нематических ЖК-растворителях позволяет оценить размеры и форму полимерных цепей в нематической фазе [3–5], подобно тому, как изучение гидродинамических свойств макромолекул в изотропных растворителях дает возможность определить их конформационные характеристики в изотропной фазе. Однако динамика нематиков представляет собой гораздо более сложное явление, чем «изотропная» гидродинамика, что обусловлено связью между коэффициентами вязкости и направлениями скорости потока и директора жидкого кристалла. Для описания динамических свойств нематиков используют величины, не имеющие аналогов для изотропных жидкостей, например коэффициент вращательной вязкости γ_1 , характеризующий кинетику процессов искажения или релаксации ориентации молекул [6].

Настоящая работа посвящена определению температурной зависимости коэффициента вращательной вязкости 1,16%-ного раствора полидекаметиленфумарил-бис-(4-оксибензоата) (ПДФОБ) $-\left[(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{OOC}\right]_x$ в 4,4'-пентилцианобифениле (ПЦБ).

Синтез ПДФОБ описан в работе [7], $M_n=4320$. Раствор получали смешением полимера с ПЦБ при повышенной температуре в течение 1 ч. Однородность полученного раствора контролировали микроскопическими наблюдениями. Для определения коэффициента γ_1 использовали метод [8], основанный на изучении динамики перехода Фредерикса, который позволяет определять γ_1 с точностью до 5%. Гомеотропную ориентацию образцов получали путем обработки стекол в 1%-ном растворе лецитина в спирте. Толщина слоя нематического жидкого кристалла между стеклами задавалась с помощью слюдяных прокладок и составляла 60–110 мкм. Величину γ_1^* определяли по зависимости времени релаксации искажения директора t от напряженности магнитного поля H_F , при котором наблюдается релаксация: $1/t=2\chi_a/\gamma_1^*(H_c^2+H_F^2)$, где χ_a – величина анизотропии диамагнитной восприимчивости; H_c – пороговое значение поля. Так как при гомеотропной ориентации реализуется деформация продольного изгиба, величина γ_1^* представляет собой эффективную вязкость, отличную от величины γ_1 , измеряемой при деформации кручения; согласно работе [8], $\gamma_1^*/\gamma_1=0,9$ при небольших значениях искажения директора. Значения χ_a для чистого ПЦБ были взяты из работы [9]. Предполагалось, что χ_a для разбавленного раствора ПДФОБ практически не отличается от аналогичной величины для чистого растворителя; это предположение оправдано, так как температуры просветления T_c раствора и растворителя практически совпадают, т. е. параметры порядка раствора и растворителя близки, а следовательно, близки и значения χ_a .

На рис. 1 приведены зависимости γ_1^* от температуры для ПЦБ и 1,16%-ного раствора ПДФОБ. Из рисунка следует, что введение полимерных цепей приводит к сильному росту вращательной вязкости. Это обусловлено, по-видимому, анизотропной формой молекул ПДФОБ.

Согласно работе [10], для температурной зависимости γ_1^* выполняется соотношение $\gamma_1^*(T) \sim S(T) \exp(E_1/RT)$, где $S(T)$ – параметр порядка жидкого кристалла; E_1 – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная. Так как $S \sim \chi_a$, зависимость $\ln(\gamma_1^*/\chi_a)$ от T^{-1} должна описываться прямой (рис. 2). Для чистого ПЦБ и раствора ПДФОБ величины E_1 , практически совпадают ($49,7 \pm 1,5$ и $50,3 \pm 1,5$ кДж/моль соответственно), что указывает на отсутствие взаимодействий между макромолекулами в растворе.

Так как степень полимеризации изученного образца ПДФОБ невелика (~9), можно предположить, что в нематической фазе цепи имеют стержнеподобную форму. Согласно теории [3], возрастание вращательной вязкости раствора стержнеподобных молекул по сравнению с вязкостью растворителя составляет $\delta\gamma_1 = \lambda_\perp (c/N) R_\parallel^2$, где R_\parallel – размер цепи вдоль директора; λ_\perp – коэффициент трения цепи при ее движении перпендикулярно директору; c – количество мономерных звеньев в единице объема. Величина $\lambda_\perp \sim \eta_a$, т. е. вязкости нематика для случая, когда директор направлен перпендикулярно градиенту скорости и направлению скорости

потока. Коэффициент вязкости η_a имеет такой же характер температурной зависимости, как вязкость жидкого кристалла в изотропной фазе: $\eta_a \sim \exp(-E_{\eta_a}/RT)$. Поэтому величина $A = [\delta\gamma_1^*/(c/N)] \exp(-E_{\eta_a}/RT)$ пропорциональна R_{\parallel}^2 и может служить характеристикой размеров цепей в нематической фазе ($E_{\eta_a} \approx 0,65 E_n = 33,1 \text{ кДж/моль}$ [10]). Из рис. 1, где представлена температурная зависимость величины A , следует, что размер

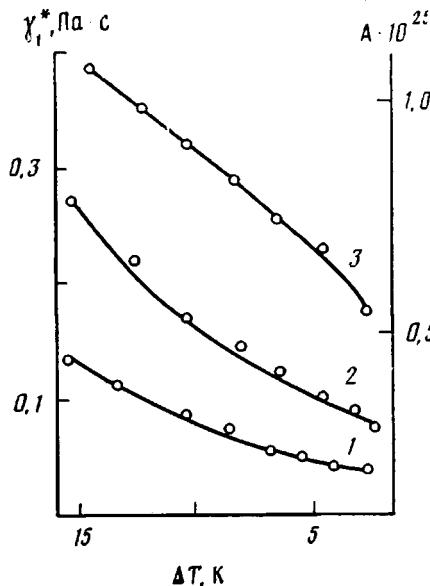


Рис. 1. Зависимости вращательной вязкости γ_1^* ПЦБ (1), раствора ПДФОБ (2), а также величины A (3) от параметра $\Delta T = T_c - T$

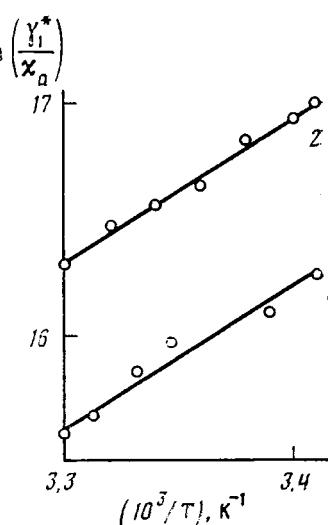


Рис. 2. Зависимость $\ln(\gamma_1^*/\chi_a)$ от $1/T$ для ПЦБ (1) и раствора ПДФОБ (2)

цепей R_{\parallel}^2 растет при увеличении параметра ΔT . Данные рис. 1 подтверждают качественное описание температурной зависимости размера цепей в нематической фазе, проведенное де Женом [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. De Gennes P. G. // Polymer Liquid Crystals/Ed. by Ciferri A., Krigbaum W. R., Meyer R. B. N. Y., 1982. P. 115.
2. De Gennes P. G. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. Letters. 1984. V. 102. P. 95.
3. Brochard F. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 8. P. 1367.
4. Dubault A., Casagrande C., Veysse M. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. Letters. 1978. V. 41. P. 239.
5. Weill C., Casagrande C., Veysse M., Finkelmann H. // J. Phys. 1986. V. 47. № 5. P. 887.
6. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М., 1977. С. 110.
7. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 601.
8. Pieranski P., Brochard F., Guion E. // J. Phys. 1973. V. 34. № 1. P. 35.
9. Breddels P. A., Mulceus C. H. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1987. V. 147. № 1. P. 107.
10. Jähnig F. // Paramna Suppl. 1975. № 1. P. 31.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5.II.1988