

УДК 541.64:535.5

ЭФФЕКТ КЕРРА В РАДИАЦИОННО СШИТОМ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ГРЕБНЕОБРАЗНОМ ПОЛИМЕРЕ¹

© 1998 г. А. С. Мерекалов, Е. Р. Зубарев, Р. В. Тальрозе, Н. А. Платэ

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 11.12.97 г.

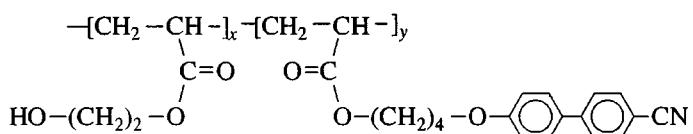
Принята в печать 06.01.98 г.

Присутствие гетерофазных флуктуаций и, как следствие этого, критическое поведение константы Керра является характерной особенностью фазового перехода нематик–изотропная жидкость для любого жидкого кристалла. Как было показано на примере весьма ограниченного числа исследованных систем [1, 2], это справедливо как для низкомолекулярных аналогов мезогенсодержащих мономеров, так и для соответствующих линейных полимеров. Вместе с тем известно, что переход от линейного полимера к сеткам на его основе может оказывать существенное влияние на термодинамические параметры фазового перехода [3–5]. Вопрос о влиянии сетки на критическое поведение константы Керра, а следовательно, и на формирование гетерофазных флуктуаций, в этом случае оставался открытым прежде всего в силу значительных экспериментальных трудностей, связанных с наличием высокой фо-

новой анизотропии в изотропной фазе, вызванной определенной деформацией сетки.

В настоящей работе нам удалось преодолеть указанные экспериментальные трудности благодаря, во-первых, созданию сеток с низкой степенью фоновой анизотропии, а, во-вторых, с использованием компенсационной методики измерения равновесной константы Керра.

Цель настоящего сообщения – представление первых результатов по наблюдению равновесной константы Керра в окрестности фазового перехода нематик–изотропный расплав для гребнеобразного ЖК-полимера, сшитого под действием γ -облучения (при мощности дозы 0.048 МГр/ч и дозе 2 МГр) в ЖК-фазе ниже температуры стекловидования. Формула исходного сополимера, содержащего мезогенные звенья на основе CN-бифенильных фрагментов и звенья гидроксиэтилакрилата, по которым, как было показано ранее [5], осуществляется процесс сшивания, приведена ниже.



($x = 0.1$, $y = 0.9$).

Исходный линейный сополимер имел $T_c = 330$ К и $T_{N-I} = 385$ К. Сшитый сополимер со средним числом сшивок на одну цепь 11.6 имел ту же T_c и $T_{N-I} = 392$ К.

На рис. 1 приведена зависимость статической константы Керра K и обратной ей величины $1/K$ от температуры для сшитого сополимера. Несмотря на формирование пространственной сетки, температурное поведение константы Керра при понижении температуры в окрестности фазового перехода можно интерпретировать как критичес-

кое и описать в соответствии с теорией Ландау–де Жена для перехода изотропный расплав–нематик. Согласно этой теории, экстраполяция зависимости $1/K = f(T)$ к $1/K \rightarrow 0$ дает значение температуры скрытого фазового перехода второго рода T^* , равное 391 К. Это позволяет оценить радиус корреляции (g_2 -фактор) гетерофазных флуктуаций, имеющий смысл количества мезогенных фрагментов в объеме флуктуации, по формуле [2]

$$g_2 = (45NkT)/((n+2)^2 a_0(T-T^*))$$

$$a_0 = 2\Delta H/T_{ni}S_{ni}^2,$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32590а) и Фонда Фольксваген (1/71 344).

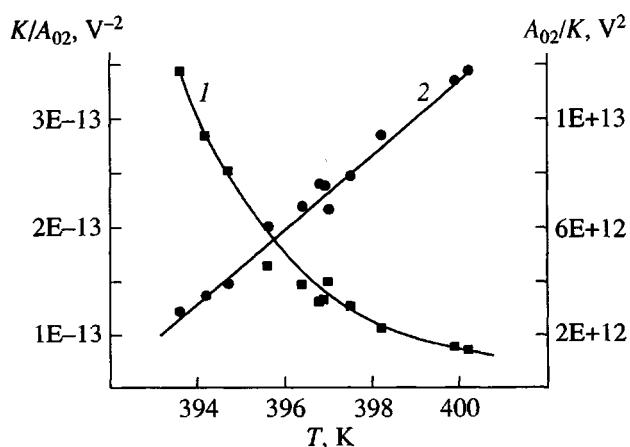


Рис. 1. Зависимость константы Керра (1) и ее обратной величины (2) от температуры для сшитого сополимера. A_{02} – аппаратурная константа.

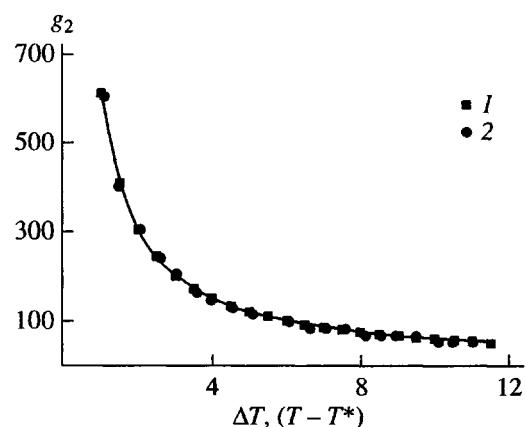


Рис. 2. Зависимость корреляционного параметра g_2 от температуры. 1 – линейный сополимер, 2 – сшитый сополимер.

где N – число частиц в единице объема, n – коэффициент преломления, ΔH – теплота перехода и S – скачок параметра порядка.

На рис. 2 приведена температурная зависимость радиуса корреляции для образцов сшитого и исходного линейного сополимера. Хорошее совпадение полученных значений g_2 -фактора свидетельствует о том, что сетка, формирующаяся под действием γ -облучения, не вносит искажений в области формирования гетерофазных флуктуаций и мезофазы. Если рассматривать узел сетки как дефект ЖК-среды, то можно утверждать, что распределение дефектов в исследуемой сетке таково, что они локализованы вне нематических кластеров; это находится в хорошем согласии с нашими данными по термическому поведению сшитых сополимеров [4, 5] и температурной зависимости параметра ориентационного порядка [6]. Вместе с тем вопрос о влиянии топологии сетки и плотности сшивки на термодинамические функции ЖК-фазы и, в частности, на критическое поведение константы Керра представляет существенный интерес и является предметом наших дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Рюмцев Е.И., Агафонов М.А., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1091.
- Hirschmann H., Jungbauer D.A., Wolf M., Wendorff J.H., Finkelmann H., Hessel F. // Polym. Adv. Technol. 1990. V. 1. P. 93.
- Warner M., Gelling K., Vilgis T. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 4408.
- Zubarev E.R., Talroze R.V., Yuranova T.I., Vasilets V.N., Platé N.A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1996. V. 17. P. 43.
- Зубарев Е.Р., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1031.
- Зубарев Е.Р. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 1996.