

УДК 541(64+15):536.4

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ,
ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ МАГНИТНОГО ПОЛЯ
И γ -ОБЛУЧЕНИЯ¹**

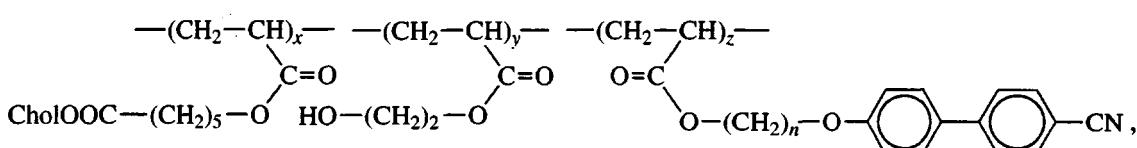
© 2002 г. О. А. Отмахова, Т. И. Сычева, А. С. Мерекалов,
Р. В. Тальрозе, Н. А. Платэ

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29*

Поступила в редакцию 11.12.2001 г.
Принята в печать 11.04.2002 г.

Термотропные ЖК-сетки представляют собой сравнительно новый класс материалов, анизотропные свойства которых сочетаются с уникальными механическими свойствами [1-7]. Существуют различные способы создания сшитых ЖК-структур, а именно, химическое сшивание с участием сшивющего агента, образование сшивки под действием УФ-излучения и γ -лучей. В отличие от детально исследованных поли- и монодоменных сеток нематического строения, существенно меньше внимания до настоящего времени уделяли холестерическим

материалам, в которых локальный нематический порядок сочетается со спиральным упорядочением ЖК-директора. В настоящей работе мы сообщаем о существенном влиянии раскрутки холестерической спирали и перехода полидомена в монодомен, индуцированного магнитным полем, на температуру изотропизации холестерических полимерных сеток, получаемых в результате радиационного облучения быстрыми электронами или γ -лучами пленок линейного сополимера, структура которого приведена ниже.



где $n = 4$, $x = 0.18$, $y = 0.05$, $z = 0.77$. Сочетание CN-бифенильных и холестеринсодержащих звеньев в цепи сополимера обеспечивает образование холестерической мезофазы, описанной в работе [4] для сополимеров подобного строения, а присутствие сравнительно небольшого количества звеньев 2-гидроксиэтилакрилата создает условия для существенного понижения гель-дозы, необходимой для формирования сетки в условиях радиационного сшивания подобных полимеров [5].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33411a), фонда INTAS (грант 96-1401) и программы “Ведущие научные школы” (проект 00-15-97358).

E-mail: alexis@ips.ac.ru (Мерекалов Алексей Сократович).

В результате приложения магнитного поля (11 Тл) к указанному сополимеру при температурах выше температуры стеклования происходит раскрутка холестерической спирали в полидоменном образце и полидомен-монодоменный переход, фиксируемый по появлению прозрачности в исходно светорассеивающем образце и характерной текстуррентгенограмме. Последняя свидетельствует об образовании индуцированной магнитным полем нематической фазы с преимущественной ориентацией директора вдоль направления приложенного поля. Облучение исходных полидоменных холестерических пленок и пленок с раскрученной магнитным полем холестерической спиралью быстрыми электронами или γ -лучами при комнатной температуре (ниже температуры стеклования) формирует сшитую



Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции от дозы для γ -облученного сополимера с $M = 4.5 \times 10^4$. 1 – исходный образец, 2 – образец после ориентации магнитным полем.

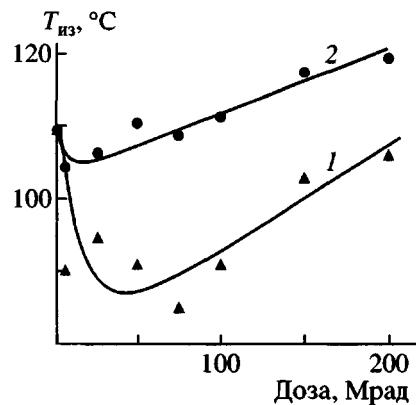


Рис. 2. Зависимость температуры перехода в изотропную фазу T_{iz} от дозы облучения для исходного (1) и ориентированного (2) образцов.

структуре в указанных материалах. В качестве примера на рис. 1 дана зависимость количества гель-фракции от величины дозы γ -облучения для образца с $M = 4.5 \times 10^4$. Хорошо видно, что с увеличением дозы доля гель-фракции идентичным образом возрастает как в полидоменном, так и в монодоменном образцах. Одновременно с этим хорошо видно (рис. 2), что температура перехода из ЖК- в изотропное состояние в частично сшитых системах существенно зависит от структуры исходного образца (поли- или монодоменной), хотя температура изотропизации исходных необлученных образцов полностью совпадает.

Как видно из рис. 2, при малых дозах появление элементов сшитой структуры приводит к некоторому понижению температуры изотропного перехода T_{iz} исходно ориентированной системы и к значительному падению T_{iz} исходно полидоменного (холестерического) образца. Можно полагать,

что при низком содержании гель-фракции в линейном сополимере сшитые структуры играют роль дефектов, понижающих температуру перехода. Однако дальнейшее повышение содержания гель-фракции ведет к постепенному увеличению T_{iz} , причем при более чем 60%-ном ее количестве в случае раскрученного и ориентированного магнитным полем образца холестерила T_{iz} после облучения становится заметно выше соответствующей температуры в исходном линейном сополимере. Одновременно с этим следует подчеркнуть, что T_{iz} облученных образцов в широком интервале содержания гель-фракции всегда существенно выше для исходно ориентированных систем по сравнению с полидоменными.

Отметим, что рост T_{iz} с увеличением степени сшивания был теоретически предсказан Warner для нематических сеток [6] и экспериментально наблюдался нами при малых степенях сшивания сополимеров нематического строения [7]. Однако эффект влияния исходной макроскопической ориентации на T_{iz} обнаружен впервые именно для холестерического, а не нематического сополимера. Однозначного объяснения этого эффекта на сегодняшний день нет, но можно предположить, что дополнительный вклад эластической составляющей свободной энергии, связанный с фиксацией раскрученной спирали и монодоменной структуры в процессе сшивания, и является причиной сдвига температуры фазового перехода в сторону более высоких температур. Для подтверждения выдвинутой гипотезы мы предполагаем провести серию экспериментов по исследованию сдвига температуры фазового перехода как функцию степени закрученности холестерической спиралей в сшитых ориентированных холестерических пленках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Terentjev E.M. // J. Phys., Condens. Matter. 1999. V. 11. № 1. P. 239.
- Kundler I., Finkelmann H. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 3. P. 677.
- Zubarev E.R., Talroze R.V., Kuptsov S.A., Merekalov A.S., Yuranova T.I., Platé N.A., Finkelmann H. // Liq. Cryst. 1999. V. 6. № 4. P. 1531.
- Shibaev V.P., Talroze R.V., Korobeinikova I.A., Platé N.A. // Liq. Cryst. 1989. V. 4. № 5. P. 467.
- Зубарев Е.Р. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 1996.
- Warner M., Gelling K., Vilgis T. // J. Chem. Phys. 1986. V. 19. № 12. P. 4008.
- Зубарев Е.Р., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1031.