

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.

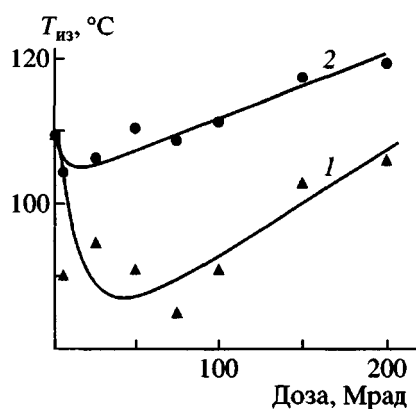


Рис. 2. Зависимость температуры перехода в изотропную фазу $T_{из}$ от дозы облучения для исходного (1) и ориентированного (2) образцов.

структуру 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 $T_{из}$ исходно ориентированной системы и к значительному падению $T_{из}$ 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 $T_{из}$, причем при более чем 60%-ном ее количестве в случае раскрученного и ориентированного магнитным полем образца холестерика $T_{из}$ после облучения становится заметно выше соответствующей температуры в исходном линейном сополимере. Одновременно с этим следует подчеркнуть, что $T_{из}$ облученных образцов в широком интервале содержания гель-фракции всегда существенно выше для исходно ориентированных систем по сравнению с полидоменными.

Отметим, что рост $T_{из}$ 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 $T_{из}$ 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 функции степени закрученности холестерической спирали в сшитых ориентированных холестерических пленках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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