

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ЗАХРЯПА Артем Владимирович

**Электрическое двойное лучепреломление в изотропных расплавах
жидкокристаллических и немезогенных веществ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к.ф.-м.н, доцент Полушин С.Г.

Санкт-Петербург - 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ	3
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
2.1. Жидкокристаллическое состояние вещества.....	14
2.2. Предпереходные явления в изотропной фазе вблизи фазового перехода в жидкокристаллическое состояние. Эффект Керра в изотропной фазе низкомолекулярных жидких кристаллов.....	23
2.3. Эффект Керра в изотропных расплавах жидкокристаллических полимеров.....	38
2.4. Особенности предпереходных эффектов при фазовом переходе изотропный расплав – смектик.....	45
2.5. Структурные переходы в изотропном расплаве.....	51
3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ	61
3.1. Описание и схема установки по измерению электрического двойного лучепреломления в изотропных расплавах ве- ществ.....	61
3.2. Метод компенсации индуцированного двойного лучепрелом- ления.....	64
3.3. Термостатирование образцов.....	67
3.4. Поляризационная микроскопия.....	68
4. ИЗУЧЕНИЕ МЕЗОМОРФИЗМА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ <i>n</i>-(<i>N</i>- ГЛЮКОЗИЛИДЕН)АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ	70
4.1. Структура и свойства сложных эфиров <i>n</i> -(<i>N</i> -глюкозилиден)ами- нобензойной кислоты.....	70
4.2. Результаты поляризационной микроскопии.....	76
4.3. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии...81	81

4.4.	Электрооптика изотропных расплавов сложных эфиров <i>n</i> -(<i>N</i> - глюкозилиден)аминобензойной кислоты.....	83
4.5.	Выводы раздела 4.....	93
5.	ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТРОПНЫХ РАСПЛАВОВ ПОЛИСТИРОЛА.....	95
5.1.	Структура и свойства полистирола.....	96
5.2.	Изучение электрооптических свойств полистирола.....	97
5.3.	О влиянии температурной зависимости плотности расплава на экспериментальную зависимость постоянной Керра $K(T)$. По- грешность измерения постоянной Керра.....	100
5.4.	Обсуждение полученных результатов.....	103
5.5.	Выводы раздела 5.....	112
6.	ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТРОПНЫХ РАСПЛАВОВ ФРАКЦИЙ АКРИЛОВОГО ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА ЦБО-5-ПА И ГОМОЛОГОВ РЯДА 4-<i>n</i>-АЛКИЛ-4`- ЦИАНОБИФЕНИЛОВ.....	114
6.1.	Структура и свойства фракций гребнеобразного полимера ЦБО-5-ПА.....	114
6.2.	Эффект Керра в изотропной фазе гребнеобразного полимера ЦБО-5-ПА.....	117
6.3.	Структура и свойства гомологов ряда 4- <i>n</i> -алкил-4`-цианобифе- нилов.....	127
6.4.	Эффект Керра в изотропной фазе гомологов ряда 4- <i>n</i> -алкил-4`- цианобифенилов.....	129
6.5.	Выводы раздела 6.....	145
7.	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	146
8.	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	147

ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования изотропно–жидкого состояния вещества методом электрического двойного лучепреломления (эффекта Керра) направлены на получение сведений о структуре и свойствах изотропных и анизотропных жидкостей, о фазовых переходах в веществе.

Проявляющиеся в низкомолекулярной или полимерной изотропной жидкости вблизи температуры фазового перехода в жидкокристаллическое состояние эффекты ближнего порядка называют предпереходными, поскольку они описываются теорией фазовых переходов. Однако указанные эффекты, уменьшаясь по величине, проявляются и в глубине изотропной фазы, при температурах, которые на много десятков градусов выше температуры просветления. То есть эффекты ближнего порядка могут быть и свойством собственно изотропной фазы. Именно такой подход к исследованию электрооптических эффектов используется в диссертации. При этом, объектом исследования является изотропная фаза в максимально широком температурном интервале, ограниченном только деструкцией веществ при высоких температурах, что позволяет более полно выявлять изменения ближнего порядка в зависимости от температуры и других причин.

К настоящему времени достаточно подробно изучены электрооптические свойства изотропных расплавов низкомолекулярных и полимерных веществ с нематическим типом мезоморфизма. Немногочисленные исследования электрического двойного лучепреломления расплавов веществ в окрестности фазового перехода из изотропного в смектическое состояние показали, что электрооптические свойства смектиков имеют свои особенности. В частности, расхожимость зависимости постоянной Керра при приближении к температуре фазового перехода в изотропных расплавах смектических жидких кристаллов выражена гораздо слабее, чем в расплавах нематиков, а разность между температурой просветления и температурой мнимого фазового перехода второго рода бывает многократно больше по сравнению с нематиками. Недавно в изотропном расплаве смектического хирального полимера

были обнаружены две изотропные фазы с разными свойствами. Было показано, что наличие двух изотропных фаз может быть причиной необычного бистабильного жидкокристаллического поведения такого полимера. Все это указывает на сложность молекулярной организации изотропного расплава смектических полимеров и возможность существования нескольких изотропных фаз у одного вещества. Характер перехода изотропная фаза – изотропная фаза и причины, породившие его, очевидно, связаны с химической природой вещества. Ранее в работах зарубежных авторов было показано, что сложную изотропную фазу могут иметь и низкомолекулярные жидкокристаллические соединения хирального типа. Перечисленные факты стимулировали продолжение исследований изотропной фазы у нехиральных низкомолекулярных и полимерных смектических и нематических веществ.

Экспериментальные исследования электрооптических свойств жидких кристаллов за последние тридцать лет позволили накопить достаточный объем информации о связи предпереходных эффектов изотропной фазы вещества с его мезоморфными свойствами. В настоящей работе были исследованы сложные эфиры *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты, которые обладают молекулярной структурой, нетипичной для жидкокристаллических веществ. Исследование их расплавов методом эффекта Керра имело целью проанализировать вероятность формирования мезофазы исходя из того, насколько электрооптические свойства этих эфиров близки к свойствам типичных представителей класса жидкокристаллических веществ.

Высококчувствительная методика позволила выполнить в настоящей работе исследования небольших электрооптических эффектов в расплавах хорошо известного линейного полимера атактического полистирола. Полимер представляет интерес как модельный объект с простой молекулярной структурой, в которой анизотропные бензольные кольца присоединены непосредственно к основной цепи. Этим полистирол принципиально отличается от гребнеобразных жидкокристаллических полимеров, в которых цепь и боковые группы связаны гибким длинным спейсером. Очевидно, что в полисти-

роле цепь должна ключевым образом влиять на упорядоченность бензольных колец в расплаве, что и было выявлено посредством электрооптических измерений.

Исследования ближнего ориентационного порядка в изотропных расплавах несомненно являются актуальными, поскольку его закономерности к настоящему времени известны гораздо хуже по сравнению, например, с порядком в кристаллической фазе. Это, во-первых, относится к исследованию физических свойств изотропных расплавов вблизи фазового перехода в сложные жидкокристаллические фазы - смектические, колончатые, дискотические, с сегнетоэлектрическими свойствами и так далее. Такие молекулярные системы интересны как с научной, так и с практической точки зрения. Во-вторых, новые знания о молекулярном порядке и переходах в полимерных расплавах необходимы для получения полимерных материалов с необходимыми свойствами.

Целью настоящей работы является исследование связи химической структуры и свойств жидкокристаллических гребнеобразных полимеров, мезогенных аналогов их боковых групп, а также немезогенных полимеров и низкомолекулярных веществ со свойствами их изотропных расплавов.

Работа посвящена решению следующих задач:

Исследованию электрооптических свойств четырех фракций олиго- и полиакрилатов с цианобифенильными боковыми группами, принадлежащих одному гомологическому ряду, но отличающихся друг от друга молекулярной массой, для выявления возможных структурных переходов изотропная фаза – изотропная фаза в этих молекулярных системах;

- изучению закономерностей ближнего молекулярного порядка в изотропных расплавах пяти нематических и смектических алкилцианбифенилов – аналогов боковых мезогенных групп гребнеобразных полимеров в сопоставлении с аналогичными закономерностями в высокомолекулярных образцах;

- исследованию изменений ближнего порядка в расплавах четырех фракций атактического полистирола в широком температурном интервале методом электрического двойного лучепреломления;
- изучению возможных мезоморфных свойств ряда сложных эфиров *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты с линейным строением углеродного радикала сложноэфирной группы, способных к формированию межмолекулярных водородных связей.

Основные методы исследования:

В диссертационной работе использованы методы равновесного электрооптического эффекта Керра и поляризационной микроскопии.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые с использованием метода электрического двойного лучепреломления проанализированы мезоморфные свойства новых соединений из гомологического ряда сложных эфиров *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты.
2. Впервые показано, что величина и характер температурной зависимости постоянной Керра в расплавах фракций полистирола зависит от молекулярной массы полимера; установлено, что если масса макромолекулы достаточна для образования полимерного клубка, то постоянная Керра расплава приобретает аномальную температурную зависимость: она растет при повышении температуры, что может быть обусловлено ориентационной корреляцией фенильных циклов.
3. Впервые установлено, что в изотропно-жидком состоянии как гребнеобразных мезогенных полимеров, так и низкомолекулярных жидких кристаллов - аналогов боковых групп этих полимеров происходит переход, который наиболее выражен у веществ со смектическим типом мезофазы.

Практическая значимость работы

Практическая значимость результатов работы связана с широким использованием полимеров и жидких кристаллов в технике, электронике, оптике и электрооптике. Для этих целей важно глубокое понимание физических и физико-химических свойств указанных веществ, установление связи между макроскопическими и молекулярными характеристиками. Полученные результаты, относящиеся к свойствам изотропно-жидкого состояния, могут послужить основой для создания новых полимерных материалов и новых технологических процессов. Возможно использование структурных переходов в изотропной фазе для придания новых свойств жидкокристаллическим и полимерным материалам.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Апробирован метод электрического двойного лучепреломления для поиска новых мезоморфных веществ. На примере эфиров *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты показано отсутствие условий для формирования термотропного жидкокристаллического состояния.
2. Методом эффекта Керра с использованием фракций полистирола различной молекулярной массы показано, что конформация основной цепи макромолекул определяет характер ближнего порядка в фенильных группах полимера, ответственных за индуцированную оптическую анизотропию расплава.
3. Температурная зависимость обратной постоянной Керра в изотропных расплавах гребнеобразных акриловых жидкокристаллических полимеров и низкомолекулярных гомологов 4-*n*-алкил-4'-цианбифенилов, обладающих фазовым переходом изотропная фаза – смектик, может быть аппроксимирована двумя прямыми с разными наклонами. Причиной обнаруженного эффекта может являться переход внутри изотропной фазы, характеризующийся изменением ближнего порядка.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях:

Молодежная научная конференция «Физика и Прогресс – 2009» (Санкт-Петербург, 18-20 ноября 2009 г.); International Student Conference «Science and Progress – 2010; 2011; 2012» (Санкт-Петербург, 15-19 ноября 2010 г; 14-18 ноября 2011 г, 12-16 ноября 2012 г.); Шестая и седьмая международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации» (Иваново, 21-24 сентября 2010 г; 25-28 сентября 2012 г.); 7th International Symposium «Molecular Order and Mobility in Polymer System» (Санкт-Петербург, 6-10 июня 2011 г.); Седьмая, восьмая, девятая и десятая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 17-20 октября 2011 г.; 12-15 ноября 2012 г.; 11-14 ноября 2013 г.; 10-13 ноября 2014 г.); Первая Всероссийская конференция по жидким кристаллам «РКЖК – 2012» (Иваново, 17-21 сентября 2012 г.); VII Open Ukrainian conference of young scientists on polymer science «VMS – 2012» (Украина, Киев, 15-18 октября 2012 г.); Всероссийская конференция «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров» (Москва, 15-17 октября 2012 г.); Congress of the European Polymer Federation «EPF-2013» (Италия, Пиза, 16-21 июня 2013 г.); VIII Open Ukrainian Conference on Macromolecules «VMS – 2013» (Украина, Киев, 7-10 октября 2013 г.); VI Всероссийская школа – конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения) (Иваново, 7-11 октября 2013); Всероссийская научная конференция с международным участием "Полимеры в науке и технике – 2014" (Казань, 10 июня 2014 г.)

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 5 статей в российских научных журналах и тезисы 18 докладов на российских и международных конференциях.

1. Полушин С.Г., Захряпа А.В., Рогожин В.Б., Рюмцев Е.И. Температурная зависимость ближнего ориентационного порядка в расплаве полистирола // Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2010.– №4 (34). – С. 77-82.
2. Полушин С.Г., Рогожин В.Б., Захряпа А.В., Рюмцев Е.И. Электрическое двойное лучепреломление в расплаве полистирола // Доклады Академии Наук, 2011.– Т. 438, №1. – С. 59-61.
3. Полушин С.Г., Рогожин В.Б., Захряпа А.В., Рюмцев Е.И., Бойко Н.И. Структурный переход в изотропной фазе смектического полиакрилата // Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2012. – №4 (42). – С. 81-85.
4. Яшкова Е.В., Насибулин А.А., Волкова Т.Г., Киселев М.Р., Соболева Ю.В., Сырбу С.А., Захряпа А.В., Рогожин В.Б., Полушин С.Г., Комолкин А.В., Ключев М.В. Изучение мезоморфизма сложных эфиров *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты // Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2013. – №1 (43). – С. 20-27.
5. Полушин С.Г., Захряпа А.В., Рогожин В.Б., Полушина Г.Е., Шевлягин А.А., Палёнов М.Е., Коломиец И.П., Комолкин А.В., Рюмцев Е.И. Электрооптические свойства изотропных расплавов смектических 4-*n*-алкил-4'-цианбифенилов // Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2014. – Т. 14, № 3. – С. 27-34.
6. Захряпа А.В., Полушин С.Г. Ближний порядок в расплаве полистирола. Конференция «Физика и прогресс – 2009». Санкт-Петербург, 18-20 ноября 2009г. Сборник тезисов, – С. 110.
7. Zakhryapa A.V., Lezov A.A. Polystyrene melts: electric birefringence and short order. Conference «Science and Progress – 2010». Saint-Petersburg, 15-19 November, 2010. Book of abstracts. – P. 187.
8. Полушин С.Г., Захряпа А.В., Рогожин В.Б. Расплав полистирола: ориентационный порядок растет при увеличении температуры? VI международ-

ная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации». Иваново, Россия, 21-24 сентября 2010г. Тезисы докладов. – С. 296.

9. Zakhryapa A.V., Polushin S.G., Rogozin V.B., Fiskevich T.S., Rjuntsev E.I. Short order in polystyrene melts. 7th International Symposium «Molecular Order and Mobility in Polymer System», Saint-Petersburg, 6-10 June, 2011. Book of abstracts, – P.202.

10. Zakhryapa A.V., Shakov A.R., Fiskevich T.S. Electrooptical properties and short order in isotropic melts of smectic comb-like polymers. Conference «Science and Progress - 2011», Saint-Petersburg, 14-18 November, 2011. Book of abstracts. – P.239.

11. Захряпа А.В., Полушин С.Г., Рогожин В.Б., Рюмцев Е.И. Структурные переходы в изотропной фазе смектических гребнеобразных полимеров. Первая Всероссийская конференция по жидким кристаллам «РКЖК-2012», Иваново, 17- 21 сентября 2012 г. Сборник тезисов. – С.164.

12. Сидорова Е.В., Насибулин А.А., Волкова Т.Г., Соболева Ю.В., Захряпа А.В., Комолкин А.В., Полушин С.Г. Синтез и изучение мезоморфизма сложных эфиров *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты. Первая Всероссийская конференция по жидким кристаллам «РКЖК-2012», Иваново, 17- 21 сентября 2012 г. Сборник тезисов. – С.198.

13. Полушин С.Г., Захряпа А.В., Комолкин А.В., Рогожин В.Б., Волкова Т.Г., Насибулин А.А., Соболева Ю.В. Использование эффектов ближнего порядка в изотропных расплавах для прогноза термотропного мезоморфизма. VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации», Иваново, 25-28 сентября 2012г. Тезисы докладов. – С.208.

14. Захряпа А.В., Полушин С.Г. Равновесный эффект Керра и структурные переходы в изотропной фазе смектических гребнеобразных полимеров, VII Open Ukrainian conference of young scientists on polymer science «VMS–2012», Украина, Киев, 15–18 октября 2012г. Тезисы докладов. – P.35.

15. Полушин С.Г., Фискевич Т.С., Рогожин В.Б., Захряпа А.В., Рюмцев Е.И. Молекулярная подвижность и структурные переходы в изотропном расплаве смектических полимеров, Всероссийская конференция «Актуальные проблемы физики полимеров и биополимеров», Москва, 15-17 октября 2012г. Сборник тезисов. – С. 58.
16. Захряпа А.В., Иванов В.Д., Полушин С.Г. Переход изотропная фаза – изотропная фаза в смектических гребнеобразных полимерах, 8-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 12-15 ноября 2012г. Сборник тезисов. – С.73.
17. Zakhryapa A.V. Kerr effect and the structural transitions in the isotropic phase of smectic comb-like polymers. Conference «Science and Progress – 2012», Saint-Petersburg, 12-16 November, 2012. Book of abstracts. – P. 166.
18. Zakhryapa A.V., Rogozin V.B., Rjuntsev E.I., Egorov V.M., Polushin S.G. Structural transitions in the isotropic phase of smectic comb-like polymers. European Polymer Congress – «EPF 2013», Italy, Pisa, 16-21 June 2013. Book of abstracts. – P2-151.
19. Полушин С.Г., Захряпа А.В., Рогожин В.Б., Рюмцев Е.И. Структурный переход в изотропном расплаве гребнеобразного полиакрилата. VIII Open Ukrainian Conference on Macromolecules «VMS – 2013», Украина, Киев, 7-10 October 2013. Book of abstracts. – P. 49-51.
20. Захряпа А.В., Полушин С.Г. Наноструктурные изменения в переходе изотропная фаза - изотропная фаза в расплавах мезогенных полимеров. VI Всероссийская школа – конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», Иваново, 7-11 октября 2013г. Тезисы докладов. – С.163.
21. Захряпа А.В., Полушин С.Г. Переход изотропная фаза – изотропная фаза в расплавах мезогенных полимеров. 9-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 11–14 ноября 2013г. Сборник тезисов. – С. 55.

22. Захряпа А.В., Шевлягин А.А., Палёнов М.Е., Полушин С.Г. Исследование переходов в изотропных расплавах гребнеобразных полиакрилатов и в расплавах аналогов их боковых мезогенных групп методом эффекта Керра. Всероссийская научная интернет-конференция с международным участием «Полимеры в науке и технике – 2014», Казань, 10 июня 2014г. Программа и тезисы докладов. – С. 11-31.

23. Shevliagin A.A., Rogozin V.B., Zakhryapa A.V. Short-range order in isotropic melt of low molecular weight liquid crystal. 10-я Санкт-Петербургская конференция молодых учёных «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 10-13 ноября 2014г. Сборник тезисов. – С. 89.

Личный вклад автора состоял в проведении экспериментальных исследований методами электрооптического эффекта Керра, поляризационной микроскопии, обработке и интерпретации полученных данных, а также в подготовке докладов и публикаций по результатам исследований.

Структура работы

Диссертация состоит из введения (раздел 1), литературного обзора (раздел 2), экспериментально-методической части (раздел 3), разделов 4-6, с выводами по результатам проведенных исследований, заключения (раздел 7), и списка использованной литературы (раздел 8, 96 наименований). Работа изложена на 157 страницах и содержит 111 рисунков и 7 таблиц.

ГЛАВА 2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1. Жидкокристаллическое состояние вещества.

Жидкокристаллическая фаза является агрегатным состоянием вещества, которое находится в промежуточном температурном интервале между кристаллическим твердым телом и аморфной жидкостью. Вещество в этом состоянии обладает как текучестью, так и существенной анизотропией некоторых свойств[1]. Основной особенностью термотропных жидких кристаллов (ЖК) является сочетание в себе таких свойств кристаллов как оптическая, электрическая и магнитная анизотропии, и свойств жидкости – текучести[2]. Наличие дальнего ориентационного порядка продольных осей молекул ЖК объясняет их кристаллические свойства. Все эффекты, характерные для диэлектрических жидкостей, проявляются в жидких кристаллах (эффект Керра и т.д.). Жидкие кристаллы диамагнитны, и поэтому все известные магнитооптические явления в них имеют соответствующие электрооптические аналоги. Основой большинства специфических для жидких кристаллов электро- и магнитооптических эффектов является переориентация директора (оси преимущественной направленности молекул) макроскопического объема вещества под действием поля или потока жидкости.

По номенклатуре предложенной Фриделем, термотропные жидкие кристаллы разделяют на три обширных класса: *нематический*, *холестерический* и *смектический*[1].

Нематический жидкий кристалл (рисунок 2.1.1) имеет высокую степень дальнего ориентационного порядка, но не имеет дальнего трансляционного порядка[1]. Таким образом, в отличие от изотропной жидкости его молекулы ориентированы длинными осями приблизительно параллельно друг другу. Направление преимущественной ориентации в случае нематического жидкого кристалла меняется от точки к точке, но если ориентация в образце однородна, то он оптически одноосен и обладает положительным двойным лучепреломлением[1].

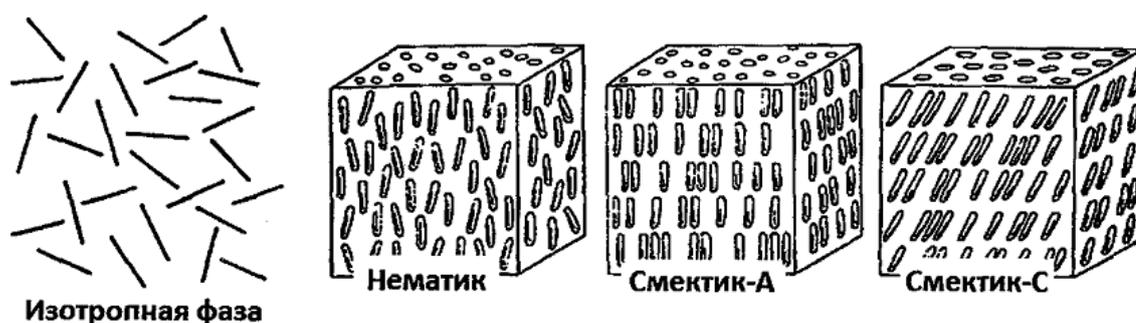


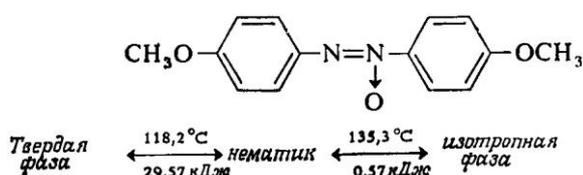
Рисунок 2.1.1: Молекулярная структура изотропной, нематической и смектической фаз[3].

Холестерические жидкие кристаллы образованы оптически активными молекулами и отличаются тем, что направление длинных осей молекул в каждом последующем слое, состоящем из параллельно ориентированных и свободно перемещающихся в двух направлениях молекул, составляет с направлением осей молекул предыдущего слоя некоторый угол[4]. К холестерическим жидким кристаллам относятся также так называемые “хиральные” нематики, молекулы которых имеют строение, характерное для молекул нематических жидких кристаллов, но обладают оптической активностью.

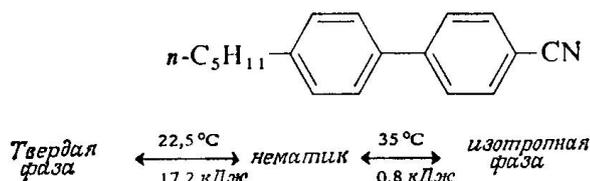
Смектические жидкие кристаллы имеют слоистую структуру, однако возможны различные типы упаковок молекул в слое. Данный тип жидких кристаллов обладает как ориентационной, так и трансляционной симметрией. Смектическая мезофаза А (S_A) представляет собой свободно перемещающиеся относительно друг друга слои (рисунок 2.1.1), поверхности которых образованы концами молекул, расположенных ортогонально к плоскости слоя, но взаимно параллельно[3]. Внутри слоя молекулы не имеют трансляционного порядка, могут перемещаться в двух направлениях и вращаться вокруг длинной оси. Смектическая фаза В (S_B) представляет собой более упорядоченную по сравнению с S_A фазу. Молекулы в слоях этой фазы, оставаясь ортогональными плоскости и параллельными друг другу, образуют упаковку гексагонального типа. Смектическая мезофаза С (S_C) аналогична S_A -мезофазе, с той разницей, что параллельные друг другу длинные оси молекул в слое расположены под углом к его поверхностям[4].

Для термотропных жидких кристаллов наиболее присуще энантиотропное поведение (рисунок 2.1.2а и б), т.е. все переходы в мезофазе происходят обратимо, как при нагревании, так и при охлаждении. Монотропный переход: смектическая фаза А проявляется только при охлаждении (рисунок 2.1.2в). Превращение в твердую фазу обычно сопровождается переохлаждением[1]. Ниже представлены примеры мезоморфных фазовых переходов в термотропных жидких кристаллах.

(а) 4,4'-диметоксиазоксибензол (*n*-азоксианизол) (энантиотропный)



(б) 4'-н-пентил-4-цианобифенил (5СВ) (энантиотропный)



(в) Холестерилнонаноат (монотропный)

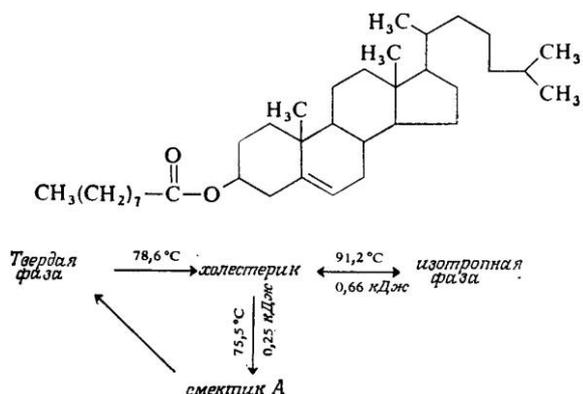


Рисунок 2.1.2: Примеры энантиотропных и монотропных фаз[1].

В настоящее время установлен ряд зависимостей между природой структурных фрагментов молекул жидких кристаллов и их мезоморфизмом. Для того чтобы соединение стало мезогенным необходимо, чтобы его молекулы имели не только вытянутую форму, но и были бы достаточно жёсткими. Например, если в структуре присутствуют сопряжённые связи, то такие

молекулы являются жёсткими и могут образовывать нематическую мезофазу (рисунок 2.1.3). Присутствие бензольных колец или стероидного скелета также добавляет жёсткости.

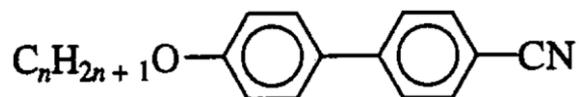


Рисунок 2.1.3: Пример мезогенного соединения.

Молекулярные структуры, пригодные для формирования жидкокристаллической фазы могут образовываться не только посредством ковалентных связей. Для расширения функциональных возможностей жидких кристаллов является важным разработка новых самоорганизующихся структур, которые образуются с использованием межмолекулярных водородных связей (рисунок 2.1.4).

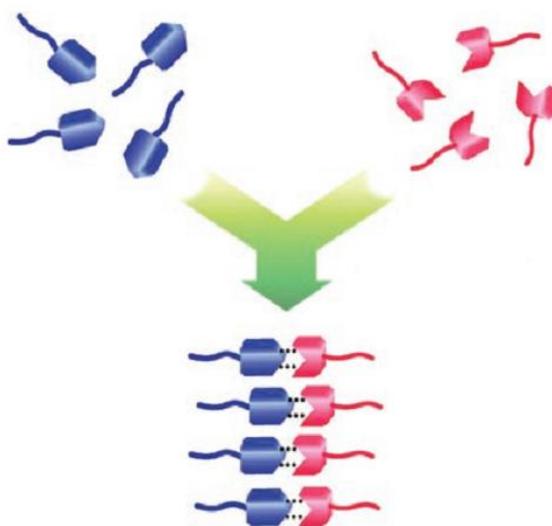


Рисунок 2.1.4: Надмолекулярная организация жидкокристаллических комплексов через водородные связи[6].

Такие вещества как бензойные кислоты, которые благодаря наличию межмолекулярных водородных связей способны образовывать димеры и вследствие этого формировать мезофазу, были известны ещё в первой половине двадцатого века[5]. Взаимодействие между молекулами посредством

водородных связей может приводить к формированию новых структур – мезогенных комплексов[6]. Первые полученные надмолекулярные жидкие кристаллы были образованы одной водородной связью (рисунок 2.1.5А). Такие соединения могут проявлять как нематическую, так и смектическую мезофазу. Более сложные надмолекулярные объединения (рисунок 2.1.5Б) обладают тремя водородными связями и способны к формированию колончатой мезофазы. Мезогены жестких стержневых конструкций получают путем самоорганизации более простых надмолекулярных компонентов. С использованием водородных связей также возможно образование мезофазы гребнеобразных полимеров (рисунок 2.1.5В), а также образование полимеров с мезогенными группами в основной цепи (рисунок 2.1.5Г)[6].

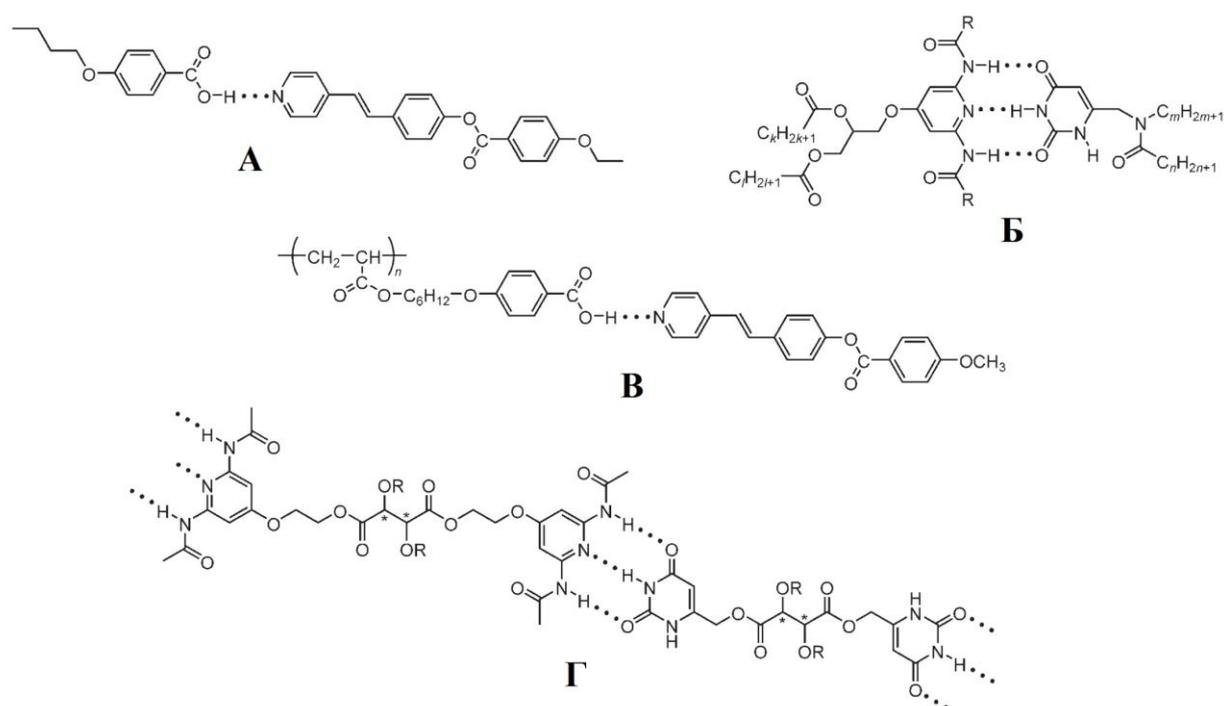


Рисунок 2.1.5: Примеры надмолекулярных комплексов[6].

Молекулярная организация жидких кристаллов посредством водородных связей может быть представлена несколькими структурными видами (рисунок 2.1.6). Два основных типа структур: закрытого (замкнутого) типа (рисунок 2.1.6А, Б) и открытого (незамкнутого) типа (рисунок 2.1.6В, Г).

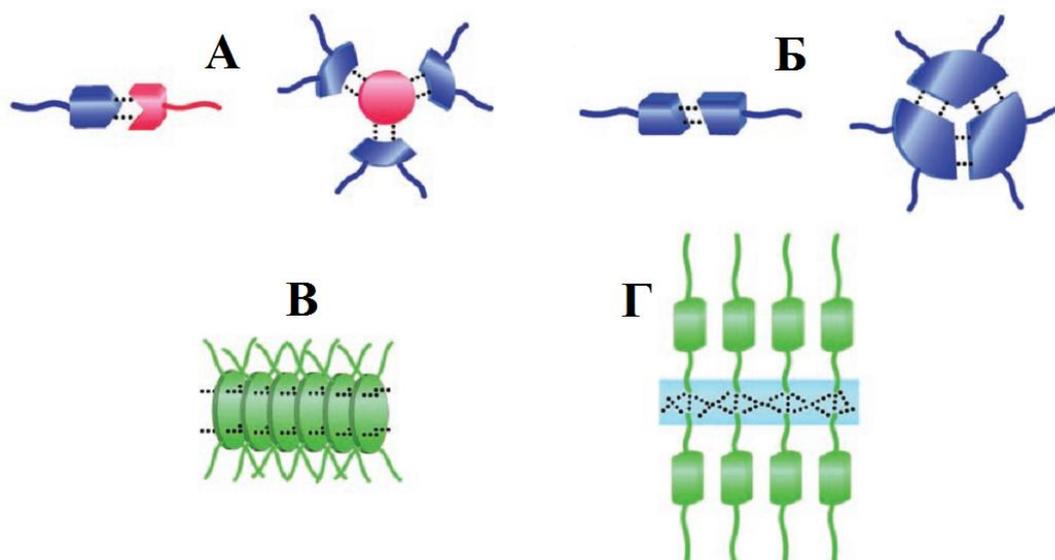


Рисунок 2.1.6: Формирование водородных связей внутри и между жидкокристаллическими образованиями. Надмолекулярные стержневые и дисковые комплексы[6].

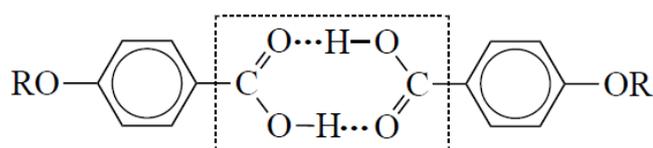


Рисунок 2.1.7: Структура димера соединения бензойной кислоты, сформированного водородными связями.

Мезогенные комплексы закрытого типа (рисунок 2.1.6А, Б) с четко определённой структурой являются надмолекулярными жидкими кристаллами в первоначальном понимании этого определения. Они могут быть образованы как различными молекулярными компонентами (рисунок 2.1.6А), так и компонентами одного типа (рисунок 2.1.6Б). Именно к последнему типу относятся широко известные эфиры бензойных кислот, которые способны образовывать мезофазу вследствие димеризации (рисунок 2.1.7). Второй тип структур – структуры открытого типа представляют из себя ленты и слои (рисунок 2.1.6В, Г)[6]. Такие структуры образуются посредством последовательного соединения водородных связей. Все представленные типы сложных комплексов и упорядоченных структур образуются в результате самоорганизации молекул, способных к образованию водородных связей.

Начало синтезу и исследованию жидкокристаллических полимеров было положено в 70-х годах прошлого века. В связи с этим данные по теоретическому и экспериментальному описанию этих объектов представлены в значительно меньшей степени, чем для низкомолекулярных жидких кристаллов. Жидкокристаллические полимеры – это высокомолекулярные соединения, способные при определенных условиях (температуре, давлении, концентрации в растворе) образовывать жидкокристаллическое состояние [7, 8]. Как и низкомолекулярные жидкие кристаллы, жидкокристаллические полимеры делятся на лиотропные и термотропные. Термотропные полимеры формируют жидкокристаллические фазы, которые могут наблюдаться и у низкомолекулярных жидких кристаллов (нематическая, смектическая – А, С, В, включая хиральные фазы) [3, 9]. Существует несколько типов полимеров [3], которые могут образовывать жидкокристаллическую фазу, среди них: линейно-цепные и гребнеобразные (рисунок 2.1.8). В линейно-цепных полимерах мезогенные группы находятся непосредственно в основной цепи и отделены друг от друга гибкими звеньями. В гребнеобразных полимерах мезогенные группы присоединены к основной полимерной цепи через гибкие алифатические «спейсеры». Таким же образом представляется устройство и жидкокристаллических сополимеров, в которых мезогенные группы чередуются с другими группами, как правило, выполняющими какую-то новую функцию.

Предметом рассмотрения в данной работе будут служить ЖК-полимеры (рисунок 2.1.9), содержащие мезогенные группы в боковых ответвлениях макромолекул, так называемые гребнеобразные ЖК-полимеры («side chain liquid crystal polymers»). В таких макромолекулах мезогенные группы отделены от основной цепи с помощью гибкой цепочки метиленовых (или оксиметиленовых) звеньев, называемых развязкой или спейсером («spacer») [7]. Это обеспечивает достаточно высокую подвижность боковым мезогенным группам относительно основной полимерной цепи, что способствует их кооперативному взаимодействию и образованию мезофазы [9].

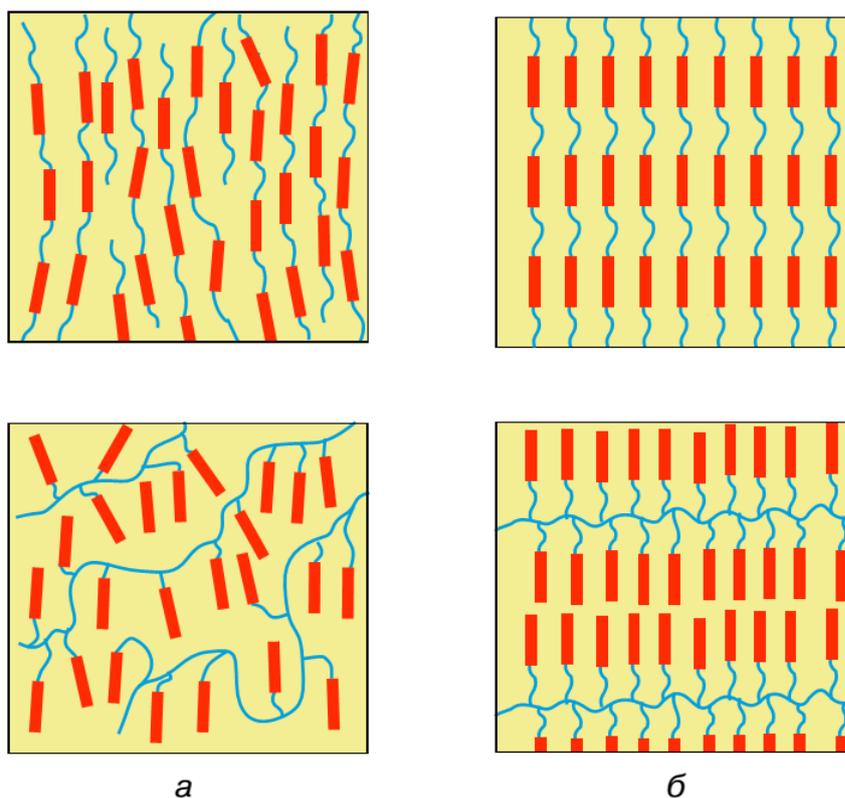


Рисунок 2.1.8: Расположение молекул в нематических(а) и смектических(б) жидкокристаллических полимерах с мезогенными группами в основных и боковых цепях[7].

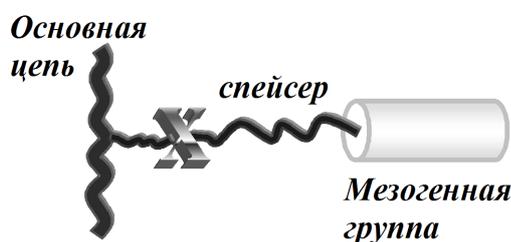


Рисунок 2.1.9: Схематическое изображение присоединения боковой мезо-генной группы к полимерной цепи на примере мономерного звена[7].

Полимеры в жидкокристаллическом состоянии имеют очень большую вязкость вследствие перепутывания и зацепления одних полимерных нитей другими. Это сильно ограничивает их степени свободы, особенно трансляционной, т.е. их течение. При охлаждении жидкокристаллические полимеры могут переходить в стеклообразное состояние.

Сложное строение макромолекул ЖК-полимеров[9], включающих основную цепь, мезогенные группы, спейсер и участок крепления спейсера к основной цепи, обуславливает образование различных типов мезофазы[8, 9]. Также стоит отметить, что полидисперсные образцы ЖК-полимеров могут

существенно отличаться от выделенных из них узких фракций своим фазовым поведением.

При сопоставлении свойств низкомолекулярных жидких кристаллов и свойств гребнеобразных полимеров, которые содержат в боковых цепях те же самые мезогенные естественно возникает вопрос: как степень полимеризации полимера (или количество присоединенных к основной цепи мезогенных групп) способна повлиять на тип мезофазы, а также на температурный интервал ее существования.

Длина основной цепи (степень полимеризации) способна оказывать существенное влияние как на температурный интервал существования мезофазы, так и на ее тип. Ранее было показано[7], что наличие основной полимерной цепи, как правило, ведет к резкому повышению термостабильности мезофазы гребнеобразных жидкокристаллических полимеров за счет повышения температуры просветления T_C . При этом, если для олигомеров рост T_C очевиден и достижение предельных значений этих температур наблюдается уже при малых степенях полимеризации ($СП \approx 10$) без изменения типа мезофаз, то в случае более высокомолекулярных образцов полимеров значение $СП$ влияет не только на T_C , но и на тип образующейся мезофазы. Так, изменение термостабильности мезофазы было изучено и показано на примере гребнеобразных жидкокристаллических акриловых (рисунок 2.1.10а) и виниловых полимеров (2.1.10б) с боковыми цианобифенильными группами[7].

Был изучен ряд узких фракций образцов полимеров (I) и (II) с различными степенями полимеризации, которые существенно различались по молекулярной массе. Из фазовой диаграммы для полимеров (рисунок 2.1.11а, б) видно, что при малых степенях полимеризации (олигомерная область) в основном образуется только нематическая структура, в то время как при увеличении степени полимеризации формируется более сложный, смектический тип упаковки[7].

Таким образом, степень полимеризации оказывает существенное влияние на тип образуемой мезофазы, что необходимо учитывать при использо-

вании как фракционированных, так и нефракционированных образцов для физических исследований.

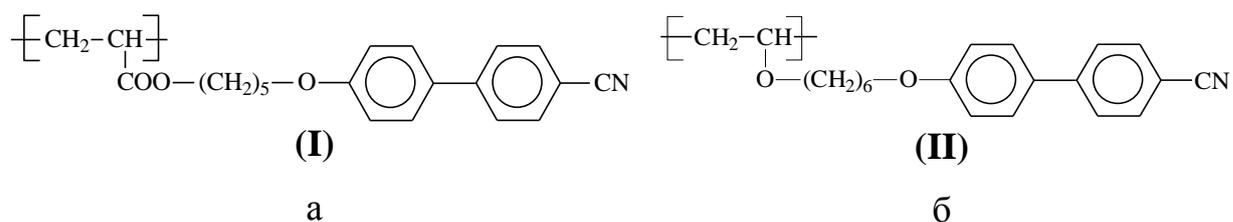


Рисунок 2.1.10: (а) – структурная формула мономерного звена акрилового полимера **(I)** с боковыми цианобифенильными группами. (б) – структурная формула мономерного звена винилового полимера **(II)** с боковыми цианобифенильными группами[7].

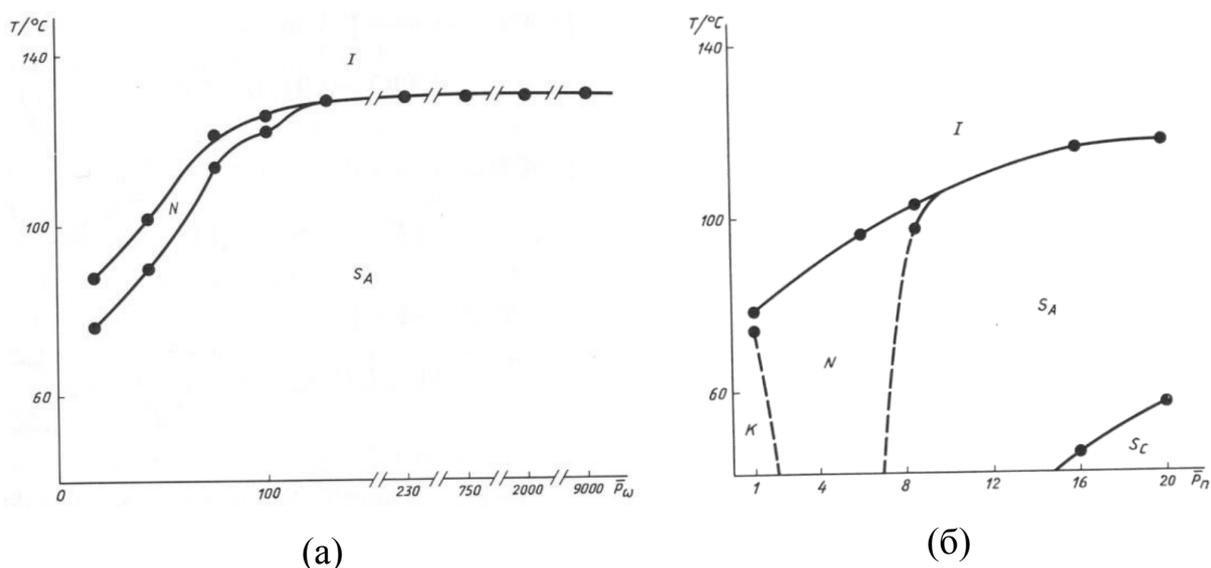


Рисунок 2.1.11: Фазовые диаграммы, отражающие влияние степени полимеризации и молекулярной массы на температуры фазовых переходов для гребнеобразных полимеров **(I)** и **(II)** [7].

2.2. Предпереходные явления в изотропной фазе вблизи фазового перехода в жидкокристаллическое состояние. Эффект Керра в изотропной фазе низкомолекулярных жидких кристаллов.

Фазовый переход изотропная фаза – жидкий кристалл является фазовым переходом первого рода, имеющим все характерные признаки: выделение теплоты перехода, скачок плотности и т.д. Однако характерные для жидких кристаллов значения теплот перехода весьма малы. Для перехода изо-

тропная фаза – нематик это теплота около 1 кДж/моль[10]. Как было установлено еще в начале прошлого века, это обуславливает существование в изотропной фазе предпереходных явлений, выражающихся в аномальном возрастании магнитного, динамического, электрического двойного лучепреломления и интенсивности светорассеяния при понижении температуры и приближении к температуре фазового перехода T_c [11-14].

Метод магнитного двойного лучепреломления имеет особенность, связанную с тем, что для всех мезогенов, содержащих в молекулах ароматические циклы, и диамагнитная, и оптическая анизотропии молекулы положительны по знаку. Поэтому для различных мезогенов магнитное двойное лучепреломление различается только количественно, вследствие отличий в величине оптической и диамагнитной анизотропии и разницы в теплоте перехода. Однако более важным является то, что диамагнетики слабо взаимодействуют с магнитным полем, следовательно, магнитооптические эффекты невелики. Поэтому для исследования предпереходных эффектов гораздо более информативным является электрическое двойное лучепреломление (эффект Керра). Это связано с возможностью генерировать достаточно сильные электрические поля, к тому же ориентирующее действие электрического поля определяется наличием у молекул жидкого кристалла постоянного дипольного момента, который может иметь большую величину и варьировать свое направление относительно молекулярной оси. Поэтому эффект Керра является эффективным методом исследования предпереходных эффектов в изотропных расплавах мезогенов.

Под явлением Керра понимают двойное лучепреломление, возникающее под действием электрического поля в жидких и газообразных телах[15]. Возникновение двойного лучепреломления в электрическом поле обязано ориентации анизотропных молекул. Основным условием существования явления Керра в том или ином веществе является анизотропия электрических и оптических свойств молекул. Электрическое двойное лучепреломление

зависит от величины электрического поля следующим образом (закон Керра):

$$\Delta n_E = KE^2, \quad (2.2.1)$$

где Δn_E - индуцированное двулучепреломление, E – напряженность электрического поля, K – константа Керра. На практике, также часто используется другая постоянная Керра, определяемая как [15]:

$$B = \frac{\Delta n_E}{\lambda E^2}, \quad (2.2.2)$$

где λ - длина световой волны.

Молярная постоянная Керра, если молекулу моделировать эллипсоидом с одноосной симметрией электрической и оптической поляризуемостей, согласно теории Ланжевена-Борна [15] следующим образом зависит от молекулярных свойств:

$$K_M = \frac{2\pi}{9} \frac{N_A}{45kT} \Delta b \left[2\Delta\alpha + \frac{\mu^2}{kT} (3\cos^2\beta - 1) \right], \quad (2.2.3)$$

здесь Δb – анизотропия оптической поляризуемости молекулы, $\Delta\alpha$ – анизотропия диэлектрической (деформационной) поляризуемости молекулы, T – температура, μ – дипольный момент, N_A – число Авогадро, β – угол между направлением дипольного момента и длинной осью молекулы. Как следует из этого выражения, знак и величина постоянной Керра определяется углом β .

Постоянная Керра характеризует индивидуальные свойства вещества, зависит от плотности вещества и температуры, а также от длины световой волны. Двойное лучепреломление, создаваемое электрическим полем, очень мало, оно намного меньше, чем естественное двойное преломление в кристаллах. Это свидетельствует о том, что степень ориентации молекул во внешнем электрическом поле невелика. Связано это с тем, что ориентирующему действию поля противостоит дезориентирующее действие теплового движения, поэтому с повышением температуры двойное лучепреломление уменьшается, см. выражение (2.2.14).

Интерпретация предпереходных явлений в изотропной фазе жидких кристаллов основанная на теории гетерофазных флуктуаций Я.И. Френкеля была предложена В.Н. Цветковым[13]. Превращение анизотропной фазы в изотропную рассматривается как исчезновение при температуре фазового перехода T_c дальнего порядка во взаимной ориентации молекулярных осей. Однако, при этом сохраняется ближний ориентационный порядок вблизи T_c . Аномальные значения индуцированного внешним полем двойного лучепреломления обусловлены наличием в предпереходной температурной области флуктуационных зародышей мезофазы – «роев», состоящих из соосно ориентированных молекул. Согласно теории Френкеля, число зародышей, содержащих m молекул равно:

$$g_m = Ge^{-mr}, \quad (2.2.4)$$

здесь $r = \frac{q(T-T_c)}{kT^2}$, q – теплота перехода на одну молекулу, а G – полное число зародышей плюс число неассоциированных молекул.

Среднее число молекул в рое, рассчитанное по распределению (2.2.4), есть:

$$m = m^* + (e^r - 1)^{-1}, \quad (2.2.5)$$

где m^* – наименьшее число молекул в рое, т.е. среднее число молекул, характеризующее ближний порядок в жидкости вдали от температуры фазового перехода T_c . От числа молекул в рое и от степени их упорядоченности зависит оптическая анизотропия роя. Если рассматривать жидкость как систему невзаимодействующих оптически анизотропных «роев», то двойное лучепреломление в магнитном поле (эффект Коттон-Мутона) может быть рассчитано по теории Ланжевена[15]. При этом температурная зависимость двойного лучепреломления будет определена главным образом размерами «роев», зависящим по (2.2.5) от относительной температуры $\Delta T = T - T_c$ и теплоты перехода q на одну молекулу. Отсюда следует, что предпереходное возрастание индуцированного полем двойного лучепреломления должно быть более резким для нематических жидких кристаллов, чем для смектических, вследствие

того, что теплота перехода изотропная фаза – смектик существенно больше, чем теплота перехода изотропная фаза – нематик. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными работы [13].

Современная теоретическая модель, широко используемая для описания фазовых превращений и предпереходных эффектов в жидких кристаллах, была разработана П.Ж. де Женом [2] на основе теории фазовых переходов Л.Д.Ландау. Согласно предложенной модели плотность свободной энергии $F(T)$ в непосредственной близости от фазового перехода может быть представлена как функция параметра порядка:

$$F(T) = F_0(T) + \frac{1}{2} A(T) S^2 - \frac{1}{3} b(T) S^3 + \frac{1}{4} c(T) S^4 + \dots, \quad (2.2.6)$$

где S – скаляр параметра порядка, $F_0(T)$ – свободная энергия соответствующая изотропному состоянию ($S=0$). В данной модели принимается, что коэффициент $A(T)$ стоящий при S^2 может быть представлен в виде $A = a(T-T^*)$, где T^* – температура предельного существования изотропной фазы (температура мнимого фазового перехода второго рода). Кубический член b должен быть включен в случае перехода изотропная фаза – нематик поскольку свободная энергия при $S < 0$ не равна свободной энергии при $S > 0$. Включение члена b приводит к тому, что при отсутствии электрического поля при температуре T_c будет происходить фазовый переход первого рода. При этом изменение параметра порядка S будет происходить скачком от нулевого до некоторого положительного значения. Коэффициенты разложения A , b , c связаны с термодинамическими параметрами [16], такими как параметр порядка S_c , теплотой перехода L , температурой фазового перехода первого рода T_c и температурой T^* . Если положить $F=0$ и $\frac{\partial F}{\partial S} = 0$, то в точке перехода T_c для параметра S_c , теплоты перехода L получим:

$$S_c = \frac{2b}{3c} \quad (2.2.7)$$

$$L = \frac{1}{2} a T_c S_c^2 \quad (2.2.8)$$

$$T_c - T^* = \frac{2b^2}{9ac} \quad (2.2.9)$$

При приложении внешнего электрического поля средний параметр порядка в изотропной фазе будет отличен от нуля $S \neq 0$ и будет сильно увеличиваться при приближении к температуре мнимого фазового перехода второго рода T^* . Принимая во внимание влияние внешнего электрического поля напряженностью E , необходимо дописать в выражение (2.2.6) энергию взаимодействия с полем. Упорядочение во внешнем электрическом поле мало, и в связи с малостью величины параметра порядка S можно пренебречь степенями, более высокими чем S^2 :

$$F(T) = F_0(T) + \frac{1}{2} a (T - T^*) S^2 - \frac{1}{12\pi} \Delta\epsilon E^2, \quad (2.2.10)$$

где $\Delta\epsilon$ – анизотропия диэлектрической проницаемости, а E – напряженность приложенного внешнего поля. При наличии внешнего ориентирующего поля параметр порядка отличен от нуля:

$$S_E = \frac{\Delta\epsilon_0 E^2}{12\pi a (T - T^*)}, \quad (2.2.11)$$

где $\Delta\epsilon_0$ – анизотропия диэлектрической проницаемости идеально упорядоченного диэлектрика в нематической фазе ($S=1$).

В этом случае двойное лучепреломление возникающее в исследуемом образце задаётся следующим соотношением:

$$\Delta n_E = \frac{1}{12\pi} \frac{\Delta\epsilon_0 \Delta n_0 E^2}{a (T - T^*)}, \quad (2.2.12)$$

где Δn_0 – двойное лучепреломление полностью упорядоченной ($S=1$) нематической мезофазы. Тогда постоянная Керра из (2.2.1) и (2.2.12) может быть выражена через экспериментально определённые характеристики нематической фазы в точке фазового перехода $\Delta\epsilon_0 = \Delta\epsilon_c / S_c$, $\Delta n_0 = \Delta n_c / S_c$ [16]:

$$K = \frac{1}{24\pi} \frac{\Delta\epsilon_c \Delta n_c T_c}{(T - T^*) L}, \quad (2.2.13)$$

Для соединений мезогенов, молекулы которых обладают аксиальной симметрией оптических и диэлектрических свойств и дипольным моментом μ , направленным под углом β к оси их наибольшей оптической поляризуемости в рамках теории де Жена было получено Чандрасекаром[1] следующее выражение для постоянной Керра К:

$$K = \frac{2\pi N_A \Delta b (n^2 + 2)^2 F h^2}{27 n V a (T - T^*)^2} \left[\Delta \alpha - \frac{F \mu^2}{2kT} (1 - 3 \cos^2 \beta) \right], \quad (2.2.14)$$

здесь F и h – множители внутреннего поля, рассчитанные Майером и Мейером на основе теории Онсагера[1]:

$$h = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}, \quad (2.2.15)$$

$$F = \frac{1}{1 - \bar{\alpha} f}, \quad f = \frac{8\pi N (\varepsilon - 1)}{3(2\varepsilon + 1)}, \quad (2.2.16)$$

$\bar{\alpha}$ – средняя молекулярная поляризуемость, ε – значение диэлектрической проницаемости, β – угол между направлением дипольного момента и продольной осью молекулы, Δb – анизотропия оптической поляризуемости, $\Delta \alpha$ – анизотропия диэлектрической поляризуемости, V – молярный объем, n – показатель преломления.

Из выражения 2.2.14 следует, что знак постоянной Керра К зависит от величины и направления дипольного момента μ молекулы. Для молекул, в которых отсутствует собственный дипольный момент, постоянная Керра всегда положительна, так как оптическая $\Delta \alpha$ и электрическая Δb анизотропии совпадают по знаку. Знак вклада постоянного дипольного момента существенно зависит от угла β . Если β мал, то постоянная Керра имеет положительный знак, при больших значениях угла β знак постоянной Керра может быть отрицательным. Но так как второй член пропорционален T^{-1} , то может наблюдаться, в принципе, изменение знака постоянной Керра с температурой, что и наблюдали Цветков и Рюмцев в своей работе[17].

Динамика эффекта Керра в изотропной фазе мезогенов так же, как и равновесный эффект, сильно зависит от температуры. Согласно модели Ландау – де Жена, релаксация эффекта Керра в области фазового превращения из изотропного расплава в нематическую фазу связана с релаксацией параметра порядка S , индуцированного внешним электрическим полем. При этом релаксация $S(t)$ может быть описана соотношением:

$$\nu \frac{dS}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial S}, \quad (2.2.17)$$

где ν - это вязкость среды. Решая это уравнение можно получить, что релаксация параметра порядка имеет моноэкспоненциальный вид:

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.2.18)$$

где S_0 – величина ориентационного порядка в момент времени t_0 , а

$$\tau = \frac{\nu}{a(T-T^*)} \quad (2.2.19)$$

есть время релаксации индуцированного параметра порядка. Как видно из 2.2.19, $\tau \sim (T-T^*)^{-1}$, то есть зависимость от температуры такая же, как для постоянной Керра K .

Моноэкспоненциальное изменение индуцированного внешним электрическим полем двойного лучепреломления в изотропном расплаве ЖК в момент включения или выключения поля подтверждается экспериментально [16]. Из экспериментальных данных следует, что времена релаксации τ в низкомолекулярных нематиках имеют порядок $10^{-6} - 10^{-7}$ с [16].

В работе [18] представлены результаты изучения изотропной фазы жидкого кристалла МББА. Использовалось как импульсное постоянное электрическое поле, так и поле оптической частоты для измерения равновесной и оптической констант Керра. Показано, что знак постоянной Керра положителен для оптических частот и отрицателен для поля с постоянной напряженностью. Структура молекулы МББА такова, что направление постоянного дипольного момента в молекуле находится под большим углом к её главной оси, а вот индуцированный дипольный момент, наоборот, по направлению

совпадает с главной осью молекулы. Механизм изменения знака двулучепреломления заключается в том, что в постоянном импульсном поле молекулы ориентируются с использованием постоянного диполя, имеющего значительную величину, а при оптических частотах поля постоянный дипольный момент не успевает переориентироваться вместе с изменяющимся направлением поля (т.е. его эффективная величина равна нулю), тогда за переориентацию молекул отвечает индуцированный момент. Таким образом знак постоянной K изменяется, это хорошо видно в выражении (2.2.14) для постоянной Керра.

Проведенные исследования изотропной фазы МББА в ограниченном температурном диапазоне вблизи фазового перехода показали соответствие модели ближнего порядка, предложенной де Женом. Было обнаружено, что в изотропной фазе положительное двулучепреломление индуцируемое лазером быстро нарастает при приближении к температуре фазового перехода (рисунок 2.2.1а). Данные полученные ранее в работе [19] подтверждают отрицательный знак постоянной Керра и схожую температурную зависимость для МББА вблизи температуры фазового перехода T_c при измерениях, проведенных в постоянных внешних электрических полях. Также было обнаружено, что при приближении к температуре фазового перехода быстро нарастает время релаксации (рисунок 2.2.1б). Это согласуется с полученными результатами по измерению индуцированного лазером двулучепреломления и исследованию времен релаксации в изотропной фазе нематического жидкого кристалла[20].

В работе[21] исследованы гомологи номер 5, 6, 7 и 8 из ряда nCB. Для индуцирования двойного лучепреломления применялись либо поля оптических частот, либо импульсные поля постоянной напряженности, то есть ориентация молекул создавалась либо только посредством анизотропии поляризуемости молекул, либо с использованием молекулярного постоянного диполя. В силу методических особенностей с помощью оптического эффекта Керра измеряли только времена релаксации, тогда как в постоянном поле

определяли величину константы Керра В. Релаксация эффекта имела моноэкспоненциальный вид. Изменение времен релаксации показало сильную предпереходную зависимость с уменьшением температуры и приближением к температуре перехода в мезофазу T_C (рисунок 2.2.2а). Как постоянная Керра, так и время релаксации пропорциональны $(T-T^*)^{-1}$, что показано на примере образца 6СВ на рисунках 2.2.2а и 2.2.2б. Интервал изученных температур не превышал 10°C .

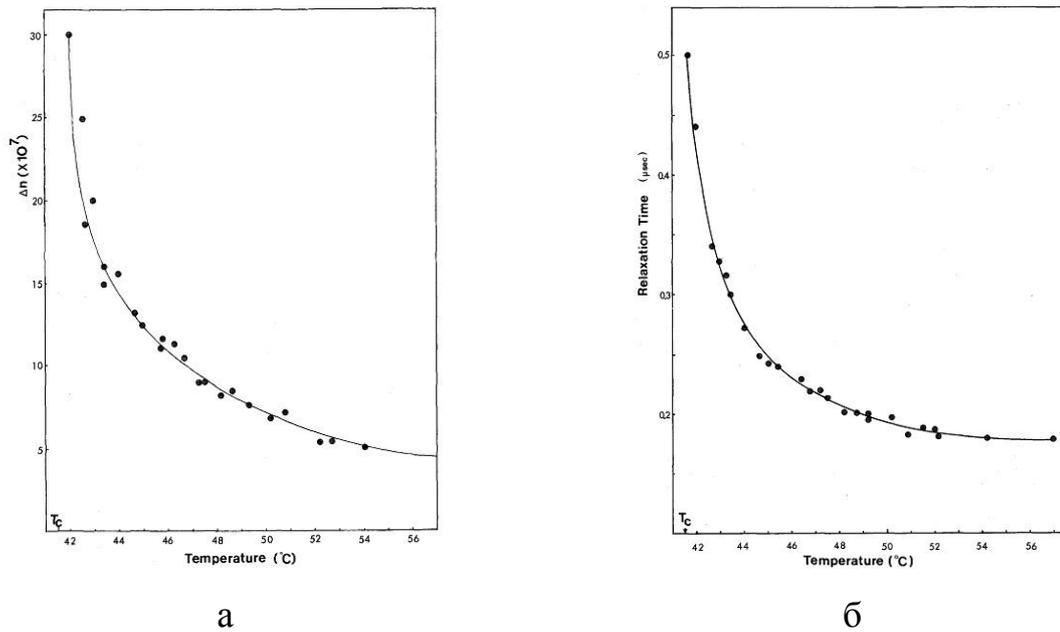


Рисунок 2.2.1: (а) – изменение индуцированного двулучепреломления от температуры для нематического жидкого кристалла МБА. Напряженность прикладываемого поля лазера $E_0=2.7 \times 10^4 \text{ В/см}$. (б) – Время релаксации как функция от температуры при выключении внешнего ориентирующего поля лазера[19].

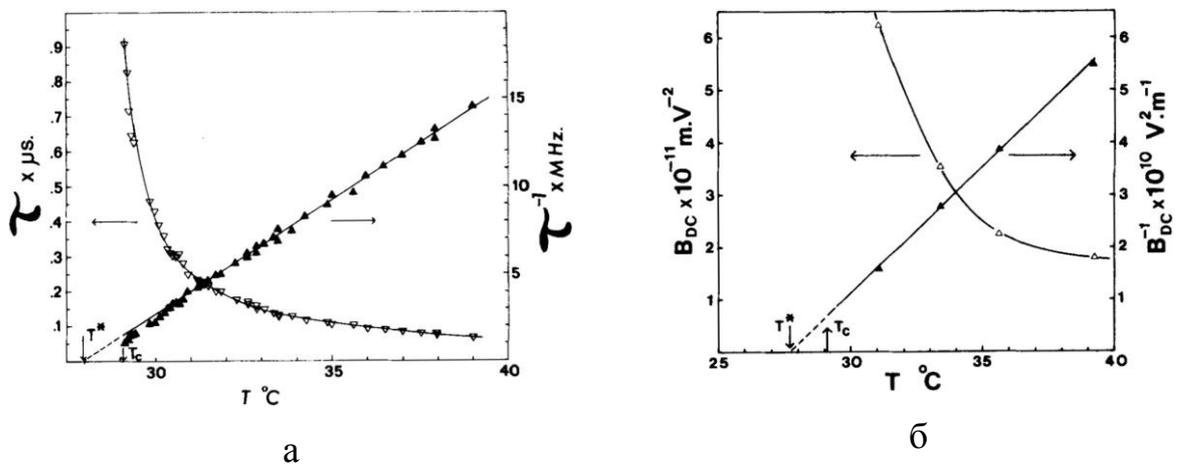


Рисунок 2.2.2: (а) – Температурные зависимости времени релаксации τ и его обратной величины τ^{-1} для 6СВ. (б) – Температурные зависимости постоянной Керра и её обратной величины для 6СВ [21].

Наблюдалось отклонение эксперимента от теоретической температурной зависимости при приближении к температуре перехода T_C , однако при температурах $(T-T_C) > 0.2^\circ\text{C}$ применение модели Ландау – де Жена оказалось полностью справедливо. Рассчитаны значения коэффициентов a , b и c в разложении свободной энергии по параметру порядка, а также величины электрооптической константы $V(T-T^*)$ для гомологов. Показано, что с удлинением алифатической цепи константа Керра уменьшается, что обусловлено уменьшением оптической анизотропии молекул и проявляется также в изменении оптической анизотропии жидкокристаллической фазы. С использованием выражения (2.2.8) и электрооптических данных были рассчитаны теплоты перехода L , которые были сопоставлены с экспериментальными значениями L , что показало верность применяемой теоретической модели.

В одной из первых работ [22] в алкил- и алкоксицианбифенилах для расплава 5OCB были произведены измерения постоянной Керра как в постоянном электрическом поле, так и в переменном поле лазера. В изотропной фазе гомологических рядов nCB ($n=4, 5, 6, 7, 8$) и $nOCB$ ($n=3, 4, 5, 6, 7, 8$) производились температурные исследования постоянной Керра и времен релаксации в работе [23, 24]. Показано изменение значения постоянной Керра и времен релаксации с изменением номера гомолога, продемонстрирован «четно-нечетный» эффект («even-odd effect») (рисунок 2.2.3). Результаты эксперимента хорошо согласуются с моделью Ландау – де Жена, а выявленный эффект «чет-нечет» для результатов эффекта Керра (и проявление которого хорошо известно для жидкокристаллической фазы) авторы связывают с соответствующим изменением коэффициента a в разложении свободной энергии (2.2.10) по параметру порядка при изменении номера гомолога и длины алифатической цепочки.

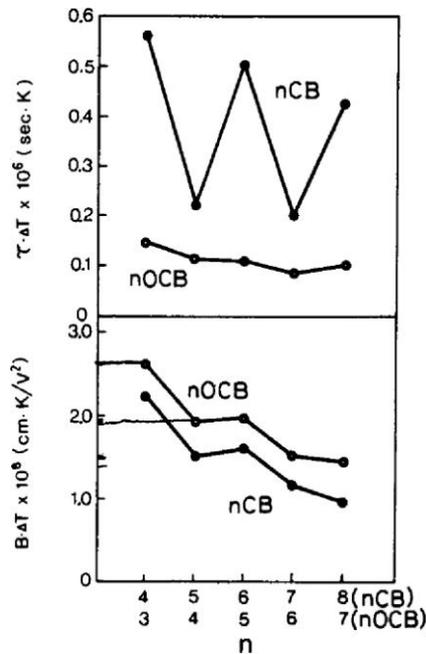


Рисунок 2.2.3: Демонстрация «четно-нечетного» эффекта для постоянной Керра (нижний рисунок) и времен релаксации ЭДЛ (верхний рисунок) для гомологов nCB и nOCB; n – номер гомолога[24].

Интересным и актуальным является вопрос о том, есть ли экспериментальные свидетельства невыполнения закономерностей, предсказываемых теоретической моделью Ландау – де Жена. Работа[25] посвящена анализу эффекта отклонения экспериментальной зависимости $K(T)$ от теоретически предсказанной (когда показатель γ в выражении (2.2.14) отличен от единицы) для 4-н-пентил-4'-цианбифенила (5CB) при температурах близких к переходу нематик – изотропная фаза. Такое отклонение наблюдалось в интервале температур $T_C < T < (T_C + 2^\circ\text{C})$ методами магнитного двойного лучепреломления[14], эффекта Керра[17] и светорассеяния[26, 27]. В работе[25] авторы полагают, что величина T^* может зависеть от напряженности внешнего поля, поэтому измерения выполнялись в полях с низкой напряженностью. Для регистрации использовалась высокочувствительная компенсационная методика измерений, образец термостатировался с точностью 0.005 градусов. Авторами было обнаружено отклонение зависимости от теоретической в непосредственной близости от T_C (рисунок 2.2.4). Попытка использовать в теории зависящую от напряженности поля температуру T^* показала, что результаты измерений могут немного зависеть от поля, но только выше тем-

ператур $T > (T_C + 0.5^\circ\text{C})$, при этом характер зависимости не меняется, тогда как ближе к температуре перехода компенсировать такой поправкой отклонение экспериментальной кривой от теоретической не удастся.

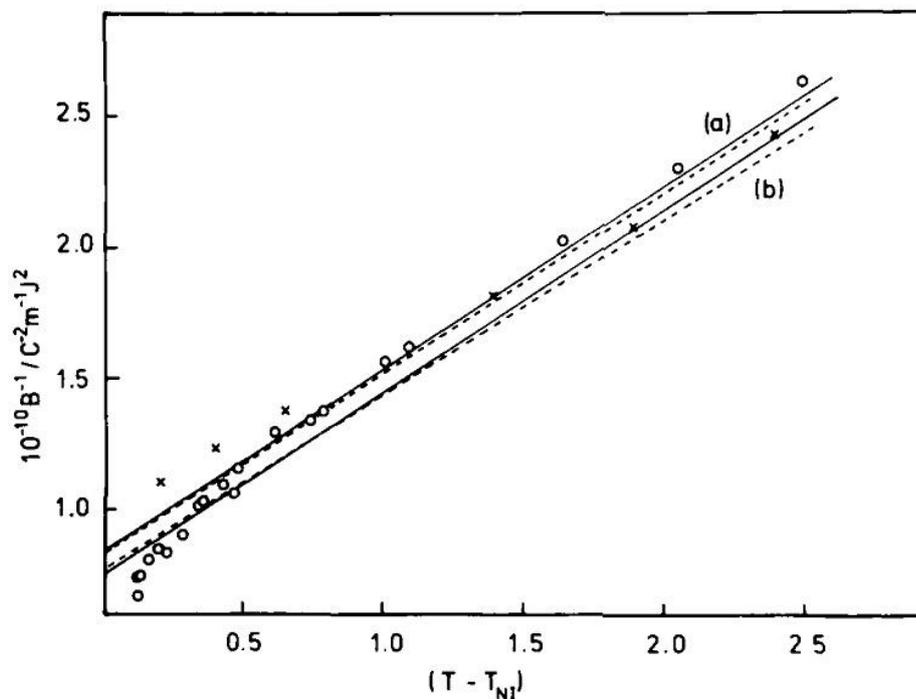


Рисунок 2.2.4: Температурная зависимость постоянной Керра для 4-н-пентил-4'-цианбифенила (5CB). Длина волны монохроматического излучения $\lambda = 633\text{нм}$; о – экспериментальные данные работы[25], х – данные работы[28]. Прямые и пунктирные линии – данные теоретических расчетов[25].

В монографии М.А.Анисимова анализируется такая аномалия вблизи температуры T_C и отмечается, что «анализ аккуратных измерений восприимчивости, выполненных различными методами, во всех случаях показывает, что вблизи T_C закон Кюри-Вейса нарушается. Наблюдаемый эффект превосходит возможные систематические погрешности, в частности, поправки на многократное рассеяние»[27]. Причина отклонения заключается в близости перехода в мезофазу и связанной с этим высокой интенсивностью флуктуаций нематического параметра порядка. Поэтому эффект можно описать инструментами теории возмущений. Там же отмечается, что этот эффект может меняться под влиянием взаимодействия ориентационного и трансляционного параметров порядка и поэтому зависит от ширины нематической зоны.

Проводились магнитооптические измерения постоянной Коттон-Мутона в изотропных расплавах гомологов ряда алкилцианбифенилов в широком температурном интервале [29, 30]. Отмечается отклонение от теоретической зависимости следующей из теории Ландау – де Жена. Это происходит не только вблизи температуры фазового перехода, а в достаточно широком температурном интервале, зависимость из прямолинейной становится «бананоподобной». Авторы [29] отмечают, что нет каких-либо качественных изменений в характере температурных зависимостей для образцов, реализующих переход нематик – изотропная фаза или смектик – изотропная фаза (рисунок 2.2.5).

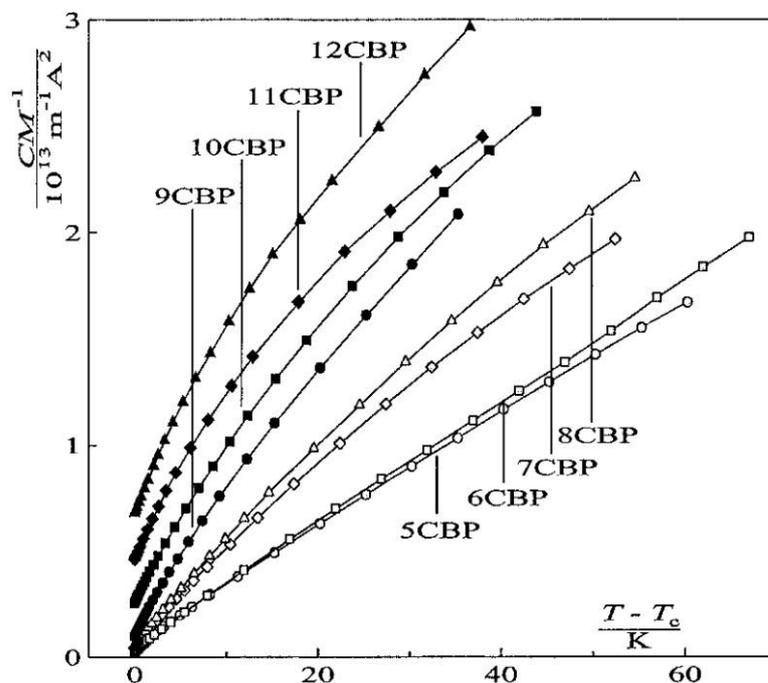


Рисунок 2.2.5: Обратная постоянная Коттон-Мутона в зависимости от температуры для гомологического ряда алкилцианбифенилов [29].

Также отмечается [29], что отклонения от теории не связаны со смектическим порядком, так как тот же эффект присутствует в алкилцианфенилциклогексанах, которые обладают только нематической мезофазой.

Светорассеяние в изотропной фазе алкилцианбифенилов исследовалось в работе [26] на температурном интервале от T_C до $T_C + 10^\circ\text{C}$. Несколько выше температуры перехода наблюдались отклонения от классической зави-

симости $(T-T^*)^{-1}$. Эти отклонения характерны как для переходов нематик – изотропная фаза, так и смектик – изотропная фаза. Еще с самых первых измерений было замечено[14], что вблизи температуры фазового перехода T_c светорассеяние отличается от теоретически предсказанного. Хотя другими исследователями были предприняты попытки изучения этого вопроса как методом светорассеяния[31, 32], так и другими методами[25, 30, 33], полного объяснения причин возникновения отклонений получено не было. В действительности есть ещё некоторые разногласия по поводу правильного экспериментального охарактеризовывания этих отклонений. Стоит отметить, что для жидкостей при приближении к температуре перехода часть падающего света рассеивается более чем один раз до достижения детектора, т.е. имеет место многократное рассеяние, что может изменить результат вблизи перехода в ЖК фазу. Авторы работы отмечают[26], что различие для веществ, реализующих переход из нематической в изотропную фазу и из смектической в изотропную фазу, состоит в том, что для последних разница (T_c-T^*) существенно больше, но в обоих случаях отклонения от зависимости $(T-T^*)^{-1}$ при изучении светорассеяния происходят монотонно при приближении к температуре фазового перехода T_c . Таким образом, поскольку качественно поведение светорассеяния совпадает в случае обоих типов мезофазы, то нет необходимости включать условия, связанные со смектическим порядком в разложение свободной энергии по параметрам порядка.

В работе Рюмцева, Полушина и др. исследовались равновесные и динамические свойства мезогенов гомологического ряда 4-н-алкокси-4'-цианобифенилов выше и ниже температуры перехода из изотропного в жидкокристаллическое состояние[16]. Целью работы была экспериментальная проверка соотношений, связывающих электрооптические свойства изотропных расплавов с макроскопическими характеристиками мезофазы. Согласно выражению (2.2.13) постоянная Керра K однозначно связана с диэлектрической и оптической анизотропиями жидкого кристалла, теплотой и температурой фазового перехода. Измерения, выполненные для пяти гомологов ряда

алкоксицианбифенилов, позволили рассчитать величину постоянной Керра. Расчетные и измеренные значения оказались близки. Аналогичным образом было сопоставлено время релаксации эффекта Керра τ в изотропной фазе и вращательная вязкость мезофазы вблизи фазового перехода γ_{ic} согласно выражению $\gamma_{ic} = \frac{9}{2} \tau(T-T^*)L/T_c$. Было получено удовлетворительное соответствие между расчетом и экспериментом.

2.3. Эффект Керра в изотропных расплавах жидкокристаллических полимеров.

Работа[34] содержит первые экспериментальные данные по наблюдению эффекта Керра в расплавах полимеров – полистирола и полиметилакрилата. Наблюдения показали существование электрооптического эффекта в расплавах этих материалов. Приложение внешнего электрического поля вызывало изменение показателя преломления пропорционально квадрату приложенного поля. До этой работы существовало достаточное количество экспериментальных результатов по эффекту Керра в растворах различных полимеров, но отсутствовали данные по изучению расплавов полимерных веществ.

Впервые исследование эффекта Керра в расплаве гребнеобразного полимера, обладающего мезофазой, выполнено в работе[35]. Объектом исследования был выбран гребнеобразный метакриловый полимер (рисунок 2.3.1) с нематической фазой: температура стеклования полимера $T_g = 358$ К, температура перехода в изотропную фазу $T_{Ni} = 406.8$ К. Показано, что индуцированное двойное лучепреломление является линейной функцией от квадрата напряженности электрического поля для изученного полимерного образца (рисунок 2.3.2а).

Используя полученные в результате эксперимента T_{NI} и T^* , величину теплоты плавления $\Delta H_{NI} = 8.14 \text{ Дж/см}^3$, и полагая, что параметр порядка в точке перехода меняется скачком до величины $S_{NI} \approx 0.35$, авторы[35] рассчитывают коэффициенты разложения для теоретического описания Ландау – де Жена:

$$a_0 = 0.33 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3 \text{К}}, \quad b = 3.36 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3}, \quad c = 6.41 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3}, \quad \Delta \epsilon_0 = -0.8 \quad (2.3.1)$$

где $\Delta \epsilon_0$ – анизотропия диэлектрической проницаемости идеально упорядоченного диэлектрика в нематической фазе ($S=1$).

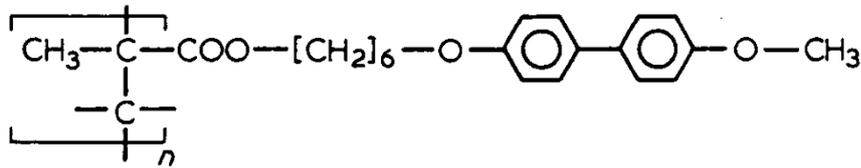


Рисунок 2.3.1: Структурная формула изученного гребнеобразного полимера[35].

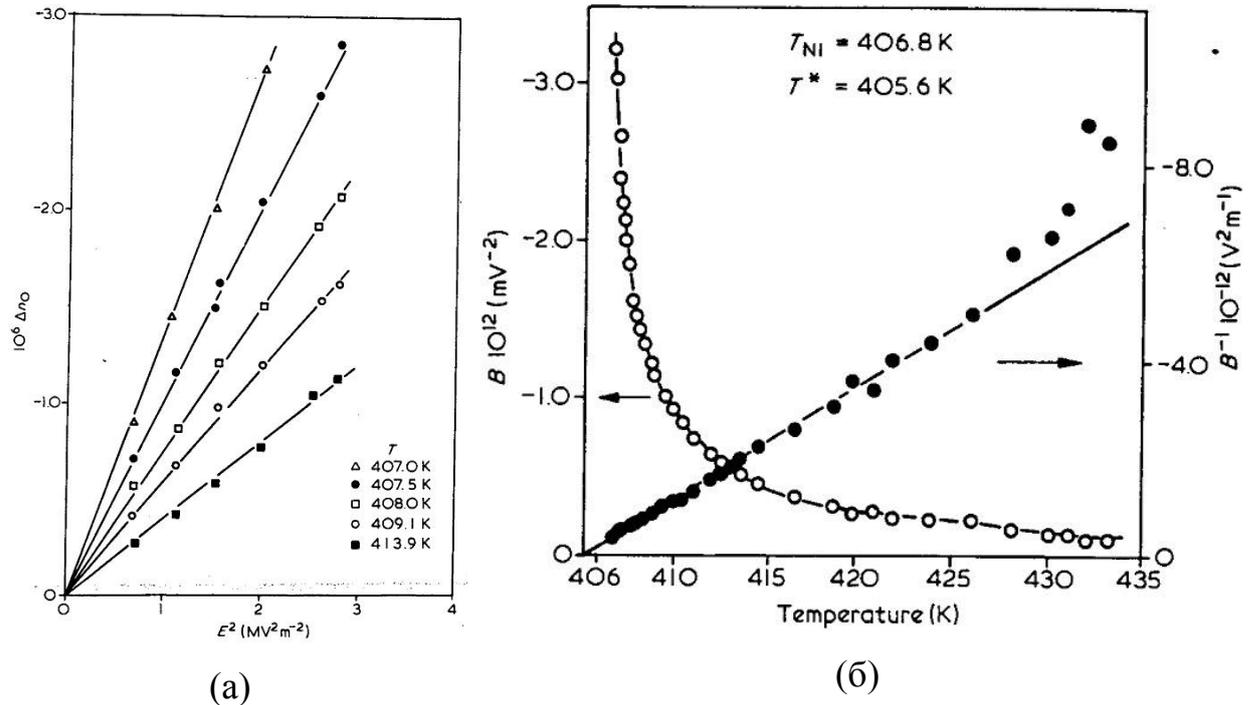


Рисунок 2.3.2: (а) – зависимости индуцированного двойного лучепреломления от квадрата приложенного напряжения при различных температурах. (б) – температурные зависимости прямой и обратной постоянной Керра[35].

Также рассчитан индуцированный параметр порядка S_E для исследуемого образца при температуре $T=408.6\text{K}$, он равен $S_E \approx 5 \cdot 10^{-6}$ в поле 10^4 В/см (близкое к максимальному из использованных для измерений полей). Полученные результаты близки по величине значениям для хорошо изученного низкомолекулярного *p*-гептилцианбифенила. Это указывает на схожесть термодинамических свойств низкомолекулярных мезогенов и полимеров обладающих жидкокристаллической фазой. Однако при этом характер релаксационных процессов для таких объектов существенно различен, поскольку времена релаксации в полимерах больше в 10^3 - 10^4 раз.

Вариации состава боковых групп полимера, когда наряду с мезогенными группами применяются немезогенные функциональные группы, используются для получения практически применимых материалов, например, при хранении данных на оптических носителях информации[7]. При этом добавление немезогенных групп может менять мезоморфные свойства полимера вплоть до потери (фрустрации) жидкокристаллической фазы. Такого типа сополимеры с различным процентным содержанием боковых жидкокристаллических азобензольных групп и немезогенных боковых групп были исследованы в работе[36]. Процесс записи (хранения) в данном случае обусловлен переориентацией функциональных групп хромофора под действием света. Полагается, что введение боковых немезогенных групп должно привести к потере мезофазы, а это, в свою очередь, приведет к лучшим возможностям для переориентации боковых групп в электрическом поле и выполнения таким способом записи информации.

Были проведены исследования различных сополимеров (сополимеры А/4-А/1), у которых в широком диапазоне менялось соотношение мезогенных и немезогенных боковых групп[36]. Боковая азобензольная группа включала в себя фрагмент $-\text{OCF}_3$ обладающий сильным дипольным моментом, что необходимо для электрооптических эффектов. Аморфный сополимер (сополимер В) содержал оба типа боковых групп – мезогенные и немезогенные (рисунок 2.3.3).

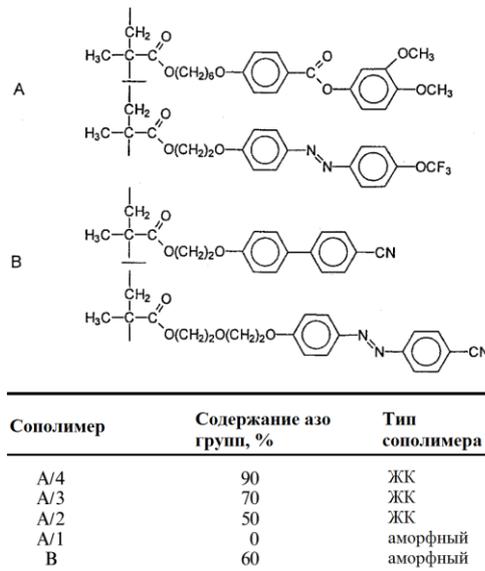


Рисунок 2.3.3: Химическая структура и состав изученных сополимеров[36].

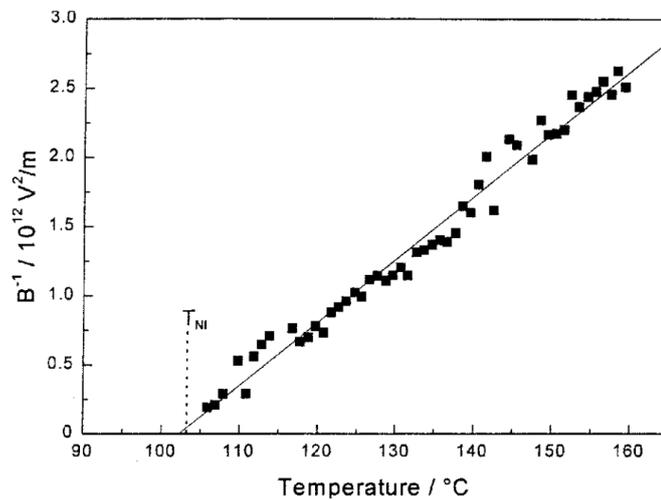


Рисунок 2.3.4: Зависимость обратной постоянной Керра от температуры для сополимера A/2. Зависимость линейна, характеристическая температура T^* ниже температуры T_{NI} [36].

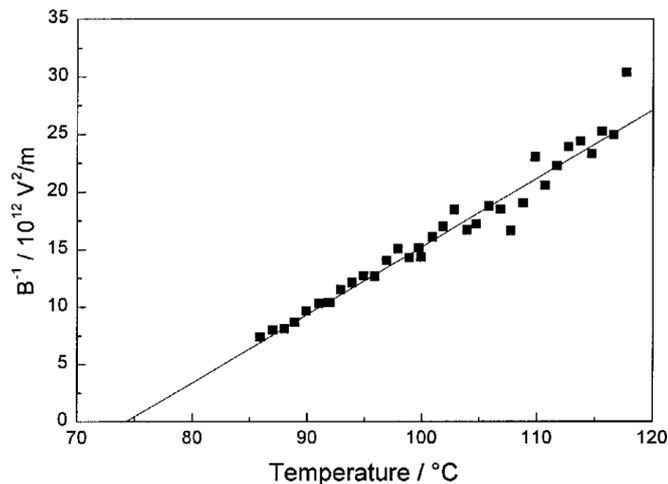


Рисунок 2.3.5: Зависимость обратной постоянной Керра от температуры для аморфного сополимера A/1. Зависимость линейна [36].

Было показано выполнение закона Керра для всех образцов гребнеобразных полимеров.

Линейный характер зависимости обратной постоянной Керра от температуры даёт возможность экстраполировать её прямой линией для получения характеристической температуры T^* как для аморфных образцов, так и для образцов обладающих мезофазой. Произведенные экстраполяции продемонстрированы на рисунках 2.3.4-2.3.5[36]. Необходимо отметить, что характеристические температуры лежат ниже фактических температур фазовых переходов T_{NI} . Так, для сополимера А/3 разница между характеристической температурой T^* и температурой фазового перехода из нематической в изотропную фазу T_{NI} составляет 25 градусов, что можно рассматривать как показатель исчезновения жидкокристаллической структуры. Неожиданным фактом оказалось то, что аморфный гребнеобразный полимер А/1 также показывает наличие предпереходных эффектов (рисунок 2.3.5). Схожую зависимость постоянной Керра, обусловленную теми же предпереходными эффектами можно наблюдать для аморфного гребнеобразного сополимера В, что подтверждает наличие слабого ориентационного взаимодействия между боковыми группами у этого образца несмотря на то что полимер является аморфным[36].

В ряде работ были исследованы гребнеобразные полимеры с алкилцианбифенильными боковыми группами[37-42]. В работе[37] исследовались предпереходные явления методом электрического двойного лучепреломления в нефракционированном гребнеобразном полимере. Исследование фракций гребнеобразного гомополимера, имеющего нематическую мезофазу, было выполнено в работе[38]. Степени полимеризации трёх фракций равнялись 560, 830 и 2530 соответственно. Структурная формула изученного акрилового полимера представлена на рисунке 2.3.6.

С увеличением молекулярной массы полимера отмечено незначительное снижение значения $K(T-T^*)$. По мнению авторов, это говорит о том, что основная полимерная цепь не оказывает существенного влияния на флуктуа-

ции ориентационного порядка и на движение боковых мезогенных групп макромолекулы под влиянием внешнего ориентирующего поля. Также было обнаружено наличие двух различных типов релаксационных процессов вблизи температуры фазового перехода изотропный расплав – нематик. В результате исследований было установлено, что температурная зависимость постоянной Керра хорошо согласуется с теорией Ландау- де Жена (рисунок 2.3.7) и показывает температурную зависимость вида $(T-T^*)^{-1}$ на интервале порядка 15 градусов.

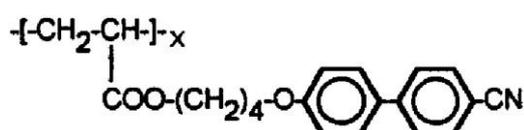


Рисунок 2.3.6: Структурная формула акрилового полимера с боковыми циано-фенильными группами[38].

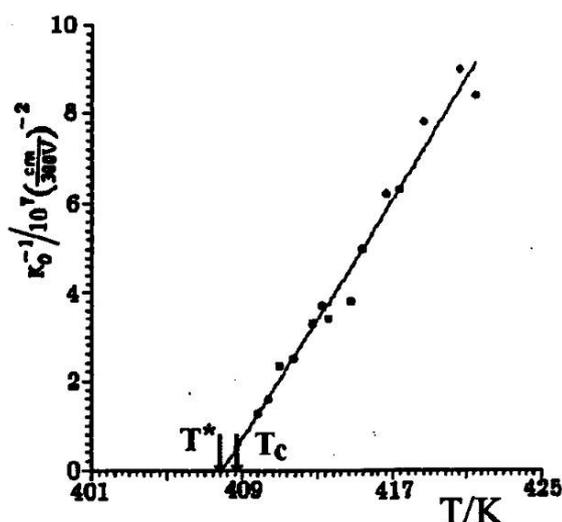
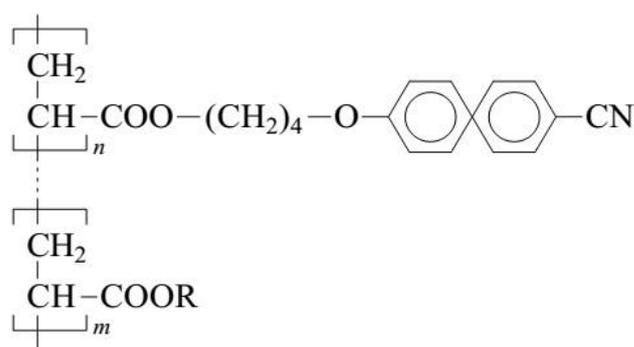


Рисунок 2.3.7: Температурная зависимость обратной постоянной Керра для фракции полимера со степенью полимеризации 830 [38].

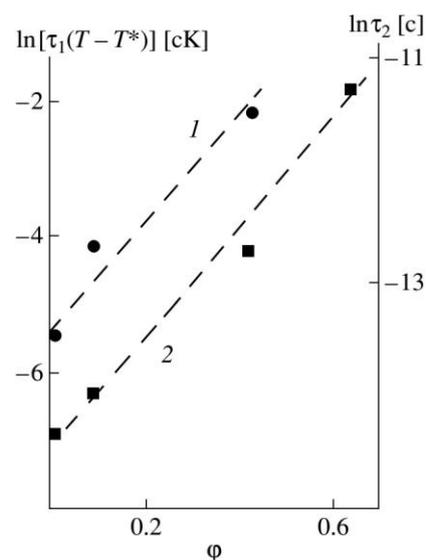
Данные по равновесному эффекту Керра в расплавах фракций полимера качественно схожи с данными для тех же измерений в низкомолекулярных аналогах его боковых мезогенных групп. Авторами работы[38] делается вывод о том, что молекулярная ориентация под действием внешнего поля реализуется через движение боковых мезогенных фрагментов, отделенных от основной полимерной цепи гибкими алифатическими развязками – спейсерами. Наблюдения релаксационного процесса при включении и выключении

прямоугольного импульса позволили измерить времена релаксации эффекта Керра. Их сопоставление с расчетными величинами времен релаксации (на основе данных о вращательной вязкости ЖК фазы) выявило шестикратное расхождение, что указывает на заметное изменение характера релаксационного процесса в полимерах по сравнению с низкомолекулярными ЖК.

В работе[39] были исследованы электрооптические свойства изотропных расплавов гребнеобразных ЖК-сополимеров, содержащих цианобифенильные мезогенные боковые группы и от 9 до 73 мол. % звеньев акриловой кислоты, способных к образованию водородных связей (рисунок 2.3.8а). Исследованы температурные зависимости постоянной Керра и времени релаксации ориентационного порядка в окрестности фазового перехода изотропная жидкость – нематик.



(а)



(б)

Рисунок 2.3.8: (а) - структурная формула гребнеобразного ЖК-сополимера. (б) – зависимость величин $\tau_1(T-T^*)$ (1) и τ_2 (2) расплавов сополимеров от доли ϕ звеньев акриловой кислоты. Здесь τ_1 – время макроскопической релаксации, время дипольной релаксации τ_2 приведено для 288К [39].

Была найдена сильная зависимость времен релаксации эффекта Керра от доли акриловой кислоты в составе полимера (рисунок 2.3.8б). Это объясняется образованием сетки межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей. Равновесные значения $K(T-T^*)$ для изученных сополимеров от-

личались слабо и по величине соответствовали ранее полученным данным для низкомолекулярного вещества – бутилоксицианобифенила[16], что показывает, что наибольший вклад в ЭДЛ вносят цианобифенильные группы.

Сополимеры иного состава - статистические сополимеры СВ-АА6-х с мезогенными алкоксицианобифенильными(СВ) боковыми группами и группами изофталевой кислоты исследованы в работе[40]. Было обнаружено сложное фазовое поведение сополимеров в зависимости от доли изофталевой кислоты, включая формирование второй изотропной фазы (см. раздел 2.5 данной диссертационной работы).

2.4. Особенности предпереходных эффектов при фазовом переходе изотропный расплав – смектик.

Предпереходные свойства смектиков и нематиков отличаются. Это наблюдалось в различных исследованиях, в частности, методом эффекта Керра для смектиков-А с различной молекулярной структурой[43]. Было обнаружено, что для изотропных расплавов смектических-А жидких кристаллов возрастание величины постоянной Керра K при приближении к температуре фазового перехода T_c выражено гораздо слабее, чем нематических жидких кристаллов[16]. При этом разность между T_c и T^* - температурой мнимого фазового перехода второго рода[2] составляет несколько градусов. Это существенно превосходит значение $(T_c - T^*) \leq 1K$ для нематических жидких кристаллов.

Были изучены температурные зависимости равновесной постоянной Керра в изотропной фазе (рисунок 2.4.1) пяти членов гомологического ряда 4-н-ацилфениленовых эфиров 4'-н-алкоксибензойных кислот (mAAK) с номерами гомологов $m=4, 5, 6, 7, 10$, где m – число атомов углерода в алкокси-группе, а также температурная зависимость равновесной постоянной Керра для карбосиланового дендримера четвертой генерации КД4(10)[43].

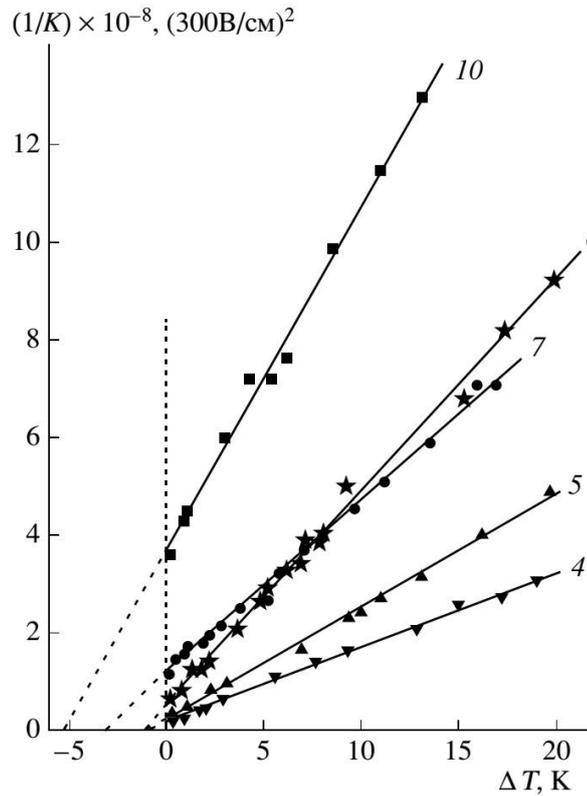


Рисунок 2.4.1: Зависимости обратной постоянной Керра K^{-1} от относительной температуры ΔT в изотропной фазе гомологов mAAK. Цифры у прямых соответствуют номеру гомолога m [43].

Для описания предпереходных явлений в смектиках предположено, что образование смектической-А фазы в веществе обусловлено установлением не только ориентационного (S), но и координационного (ϕ) параметра порядка. Феноменологическая теория, описывающая переход из изотропного в смектическое-А состояние описана в работе [44]. В окрестности температуры фазового перехода энергию Гельмгольца (F) расплава можно разложить в ряд по степеням ориентационного (S) и координационного (ϕ) порядков:

$$F = F_0 + \alpha\phi^2 + \beta\phi^4 + \delta\phi^2 S^2 + \frac{3}{4} A S^2 - \frac{1}{4} B S^3 + \frac{9}{16} C S^4 + \dots, \quad (2.4.1)$$

где α , β , A , B , C - коэффициенты при соответствующих степенях координационного и ориентационного параметров порядка, δ - коэффициент, характеризующий взаимодействие между двумя параметрами порядка.

В присутствии внешнего электрического поля разложение энергии F по степеням параметра порядка S имеет следующий вид:

$$F=F_0-\frac{\alpha^2}{4\beta}+\frac{3}{4}A'S^2-\frac{1}{4}BS^3+\frac{9}{16}C'S^4-WS, \quad (2.4.2)$$

где $A' = A - \delta\alpha/\beta$ и $C' = C - \delta^2/\beta$. Величина $W=(1/12\pi)\Delta\varepsilon_0E^2$, $\Delta\varepsilon_0$ - анизотропия диэлектрической проницаемости жидкокристаллической фазы при $S = 1$. Зависимость постоянной Керра K от температуры в окрестности фазового перехода изотропная жидкость – смектик-А может быть описана следующим соотношением:

$$K=\frac{1}{18\pi}\frac{\Delta\varepsilon_0\Delta n_0}{(A_0-\delta\alpha_0/\beta)(T-T^*)}, \quad (2.4.3)$$

Уравнение 2.4.3 показывает, что постоянная Керра K расплава изменяется пропорционально $K \approx 1/(T-T^*)$ независимо от того, происходил ли переход в нематическую или в смектическую-А фазу.

Для разности температур (T_c-T^*) используя разложение (2.4.2) было получено следующее выражение:

$$T_c-T^*=\frac{B^2}{27(C-\delta^2/\beta)(A_0-\alpha_0\delta/\beta)}, \quad (2.4.4)$$

Наличие корреляции между ориентационным и координационным параметрами порядка ($\delta \neq 0$) является необходимым условием для образования смектической фазы. При этом разность температур (T_c-T^*) определяется соотношением двух сомножителей: $(A_0 - \alpha_0\delta/\beta)$ и $(C - \delta^2/\beta)$, стоящих в знаменателе правой части уравнения 2.4.4. Поскольку коэффициенты C , A_0 , α_0 и β имеют положительный знак, а $\delta < 0$, что следует из условия устойчивости смектической фазы, то разность $(A_0 - \alpha_0\delta/\beta)$ всегда больше нуля[44]. Величина второго сомножителя может изменяться от значения коэффициента C до нуля.

Таким образом, делается вывод, что большая по сравнению с переходом изотропная фаза – нематик разность температур (T_c-T^*) , обнаруженная для гомологов mAAK и КД4(10) [43](рисунок 2.4.1) обусловлена малой величиной второго сомножителя в знаменателе уравнения 2.4.4.

Еще одной особенностью, обнаруженной в изотропной фазе смектиков, является переход изотропная фаза – изотропная фаза. В работе [45] представлены результаты изучения электрического двулучепреломления в изотропном расплаве хирального гребнеобразного полиметилакрилата P8*NN (рисунок 2.4.2) [46]. Структурный переход между двумя различными изотропными фазами был обнаружен методом эффекта Керра и подтвержден при помощи широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей.

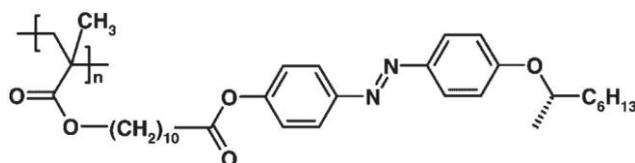


Рисунок 2.4.2: Структурная формула гребнеобразного полиметилакрилата с хиральными боковыми группами P8*NN [45, 46].

Как видно из температурных зависимостей обратных постоянных Керра K^{-1} (рисунок 2.4.4), зависимость $K^{-1}(T)$ делится на два прямолинейных участка: область А ($55.6^{\circ}\text{C} < T < 70.6^{\circ}\text{C}$), область В ($T > 70.6^{\circ}\text{C}$). Для каждого из двух прямолинейных участков температурной зависимости определена характеристическая температура T^* . Электрооптический эффект в расплавах мезогенов обычно анализируется с использованием модели Ландау – де Жена. Температурная зависимость $K^{-1}(T)$ аппроксимируется прямой линией и характеризуется углом α , который определяется как $\text{ctg}\alpha = K(T - T^*)$. Расплав можно охарактеризовать предельной температурой существования изотропной фазы T^* . В случае изучения электрооптических свойств расплава P8*NN было обнаружено 2 области А и В (рисунок 2.4.4), для которых $K(T - T^*)_A = 1.5 \times 10^{-9}$ и $K(T - T^*)_B = 9.7 \times 10^{-10}$, значения характеристических температур соответственно равны: $T^*_A = 50.2^{\circ}\text{C}$ и $T^*_B = 57.7^{\circ}\text{C}$.

Фазовый переход между двумя различными изотропными фазами подтвердился для P8*NN изучением рассеяния рентгеновских лучей в полимере (рисунок 2.4.5).

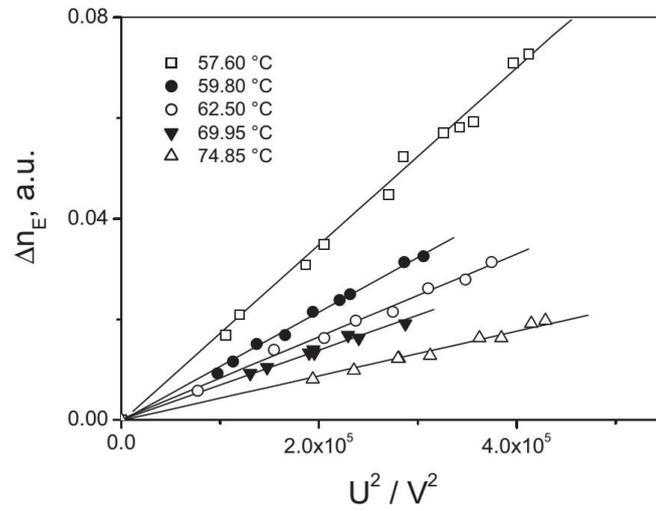


Рисунок 2.4.3: Зависимость индуцированного двойного лучепреломления Δn_E от квадрата напряжения U на ячейке Керра для P8*NN [45].

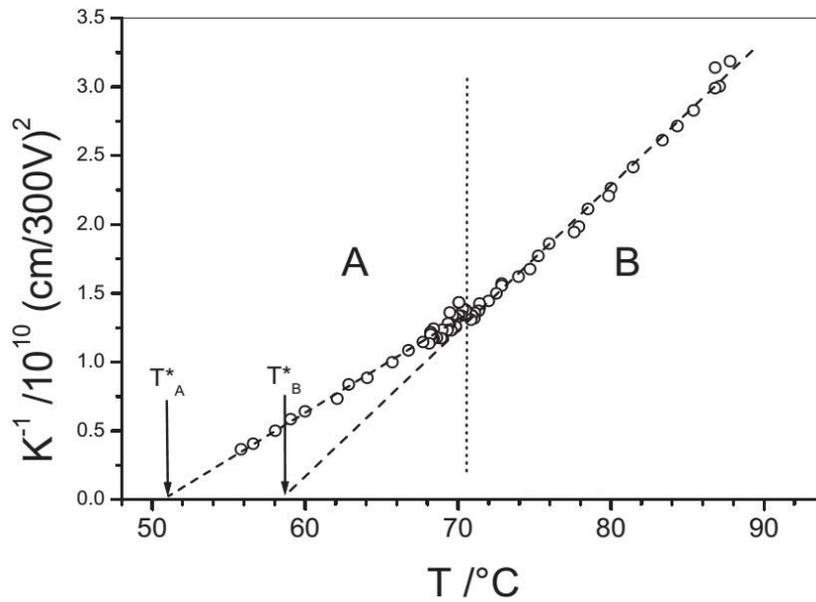


Рисунок 2.4.4: Зависимость обратной постоянной Керра $1/K$ от температуры для P8*NN [45].

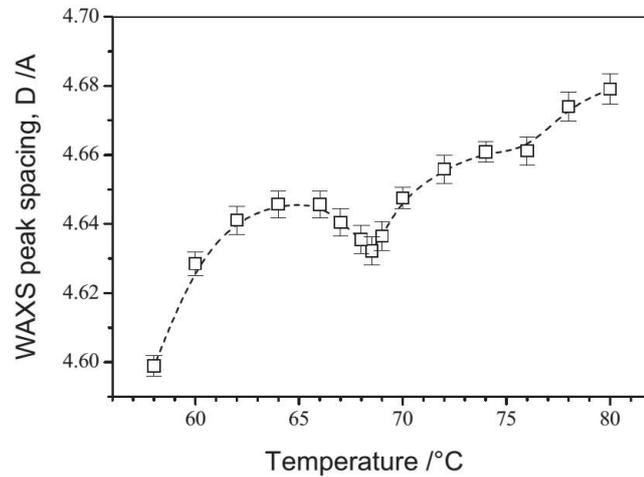


Рисунок 2.4.5: Результаты рентгеноструктурного анализа для P8*NN [45].

Рентгеноструктурный анализ показал особенность при температурах порядка 68.5°C , при которой наблюдается минимум расстояния D между соседними мезогенными группами (рисунок 2.4.5), что по температуре близко к $T_{ii}=70.6^{\circ}\text{C}$ из электрооптических наблюдений (рисунок 2.4.4).

Сложное поведение расплавов полимеров, заключающееся в структурных переходах из одного изотропного состояния в другое, в том числе и с возможным образованием фазы с микрофазной сегрегацией [47], послужило основанием для дальнейшего развития используемой теоретической модели.

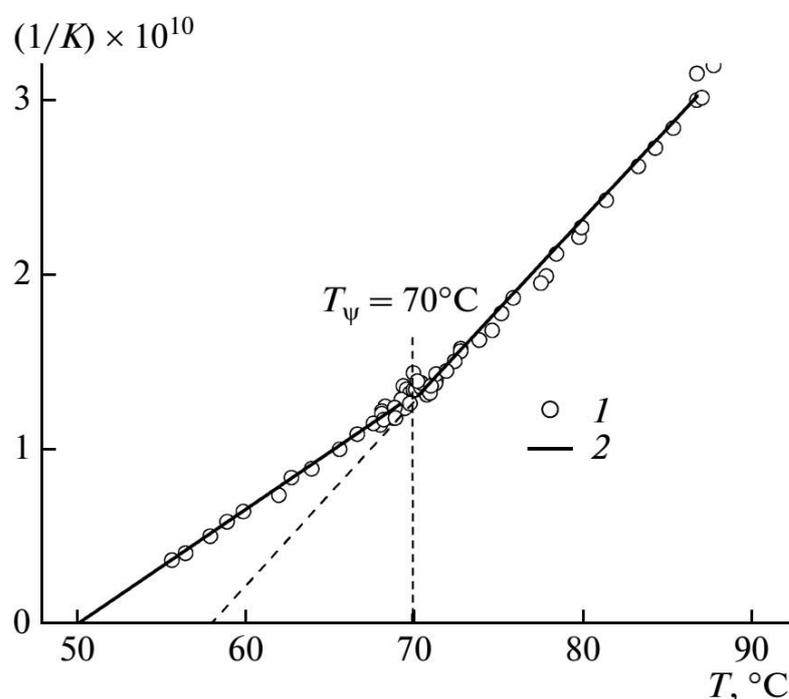


Рисунок 2.4.6: Экспериментальная (1) и теоретическая (2) зависимости обратной величины постоянной Керра $K^{-1}(T)(300\text{В}/\text{см}^2)$ для расплава полимера P8*NN [47].

В работе [47] было выполнено разложение свободной энергии в ряд по степеням не только ориентационного (S) и трансляционного (ϕ) параметров порядка, но и третьего параметра - ψ , ответственного за структурирование в виде:

$$F = F_0 + \frac{1}{4}CS^4 - \frac{2}{3}BS^3 + \frac{1}{2}AS^2 + \frac{1}{4}k\psi^4 - \frac{2}{3}p\psi^3 + \frac{1}{2}e\psi^2 + \delta\psi^2S^2 + \frac{1}{4}w\phi^4 - \frac{1}{2}\gamma\phi^2 - \frac{1}{2}\alpha S\psi\phi^2 + \frac{1}{2}\beta S\phi^2 + \frac{1}{2}\sigma\psi\phi^2, \quad (2.4.5)$$

здесь A и e зависят от температуры расплава T : $A = A_0(T-T_s^*)$, $e = e_0(T-T_\psi^*)$, A_0 и $e_0 > 0$. Предполагается, что остальные коэффициенты не зависят от температуры[47]. Члены разложения с коэффициентами δ , α , β и σ учитывают вклад в энергию, который обусловлен корреляцией между двумя параметрами порядка и параметром микрофазного разделения ψ . В конечном счете, в работе получено выражение для постоянной Керра K . В случае фазового перехода первого рода ($p > 0$) и $\psi > 0$ постоянная равна:

$$K = \frac{1}{12\pi} \Delta n_0 \Delta \epsilon_0 \sqrt{\left[\begin{array}{l} A_0(T-T_s^*) - 2e_0(T-T_\psi^*) \frac{\delta}{k} + 4\delta \frac{p^2}{k^2} + \\ + 4\delta \frac{p}{k} \left(\frac{p^2}{k^2} - \frac{e_0(T-T_\psi^*)}{k} \right)^{1/2} \end{array} \right]}, \quad (2.4.6)$$

При фазовом переходе второго рода, когда $p = 0$, уравнение 2.4.6 преобразуется к виду:

$$K = \frac{1}{12\pi} \frac{\Delta n_0 \Delta \epsilon_0}{A_0(T-T_s^*) - 2e_0(T-T_\psi^*) (\delta/k)}, \quad (2.4.7)$$

Использование уравнения (2.4.7) полученного для случая фазового перехода второго рода ($p = 0$, $L = 0$)[47], позволило рассчитать теоретическую зависимость $K^{-1}(T)$ для полимера P8*NN, которая хорошо описывает экспериментальные данные. Возникновение излома (рисунок 2.4.6) в зависимости $K^{-1}(T)$ при температуре T_ψ может проявляться при фазовых переходах в микроструктурированное состояние как первого, так и второго рода[47].

2.5. Структурные переходы в изотропном расплаве.

Структура изотропной жидкости, а именно характер молекулярной упаковки и законы, управляющие ближним порядком в жидких расплавах остаются до настоящего времени гораздо менее исследованными по сравнению, например, с кристаллическими веществами. Примером тому служат

результаты экспериментальных исследований самых разных типов жидкостей: расплавов простых веществ, изотропных фаз жидкокристаллических соединений, жидкокристаллических и немезогенных полимеров. Об этом и пойдет речь в данном разделе.

В 2008 году в работе Бражкина и его коллег[48] были проведены исследования расплава сульфида мышьяка (AsS) при высоких давлениях и температурах методами дифракции рентгеновских лучей, измерения удельного сопротивления и другими. Полученные авторами данные дают прямые доказательства существования в расплаве при высоком давлении нескольких различных состояний: низкомолекулярной жидкости при $P < 1.6$ ГПа, полимерной жидкости в интервале $2.2 < P < 4.5$ ГПа, и металлической жидкости при $P > 4.8$ ГПа (рисунок 2.5.1)[48]. При быстром охлаждении первые два состояния переходят в нормальное состояние, тогда как металлическая жидкость стеклуется.

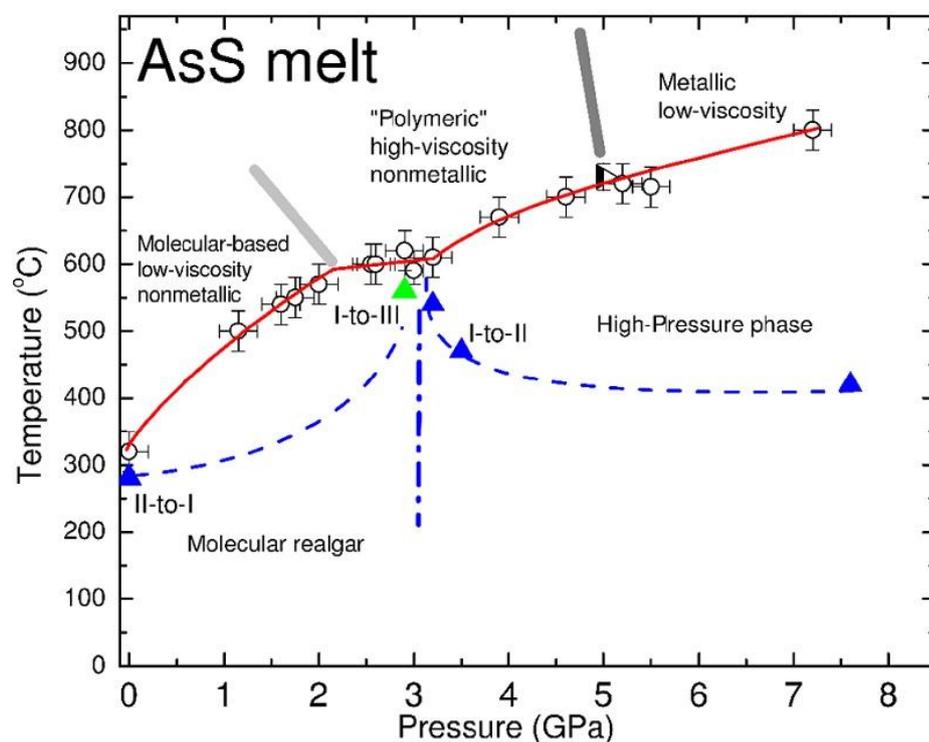


Рисунок 2.5.1: Фазовая диаграмма в осях давление – температура для AsS. Точками обозначены экспериментальные данные по плавлению кристаллической фазы. Тонкая линия – граница между твердой и жидкой фазами, толстыми линиями разделены три различных состояния расплава. Треугольниками обозначена граница перехода между кристаллическими фазами и «металлизация» жидкого AsS. Пунктирные линии – аппроксимация экспериментальных данных[48].

Данное исследование показывает возможность реализации двух фазовых состояний в расплаве низкомолекулярного AsS при высоких давлениях. Оба состояния существуют в узких интервалах давления, а переход сопровождается существенным изменением их структуры и свойств. Изучение расплава AsS показало возможность существования для одного вещества трёх различных жидких состояний в его расплаве с различными структурой и свойствами.

Немногим ранее, в 2000 году была показана[49] возможность существования перехода типа «жидкость-жидкость» (liquid-liquid) между двумя различными жидкими фазами у фосфора при высоких давлениях. Авторы говорят о переходе, между низкомолекулярной и «полимерной» жидкими фазами который происходил при некотором давлении ниже 0.02ГПа.

В работе[50] было экспериментально подтверждено наличие перехода внутри изотропной фазы у низкомолекулярного транс-1,2-дихлорэтилена методами определения удельной теплоёмкости (specific heat), дифракции рентгеновских лучей (x-ray diffraction) и методом нелинейного диэлектрического эффекта (nonlinear dielectric effect). Переход наблюдался при температуре $T_{II} \approx T_M + 23.6\text{K} \approx 247\text{K}$, где T_M - температура кристаллизации образца[50].

В работе[51] были изучены диэлектрические свойства низкомолекулярного жидкого кристалла, образующего TGB-A фазу (Twist Grain Boundary) в широком температурном интервале. Вещество имеет пятикольчатую молекулу с хиральным хвостом, благодаря чему формируются хиральные жидкокристаллические фазы. Полученные данные по временам диэлектрической релаксации показали наличие двух областей с различными свойствами в изотропной фазе (рисунок 2.5.2). Сочетание диэлектрических данных с данными по рассеянию рентгеновских лучей, в которых тоже присутствуют особенности в виде пиков в области изотропной фазы позволяет сделать вывод о существовании проявлений ближнего смектического порядка в изотропной фазе[51].

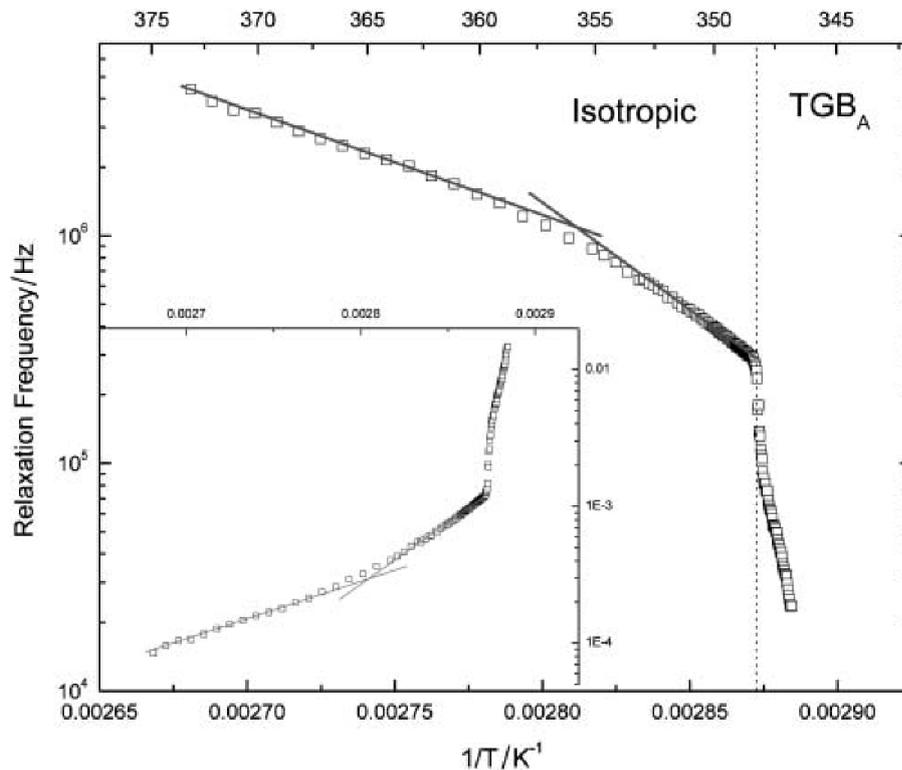


Рисунок 2.5.2: Зависимость времен релаксации от обратной температуры (основной график). На врезке представлено построение Аррениуса для вязкости, связанной с вращением молекул вокруг короткой оси в относительных единицах от обратной температуры[51].

Возможность перехода в изотропном расплаве была показана для статистических гребнеобразных сополимеров[40]. Были исследованы полимеры СВ-АА6-х с мезогенными алкоксицианобифенильными (СВ) боковыми группами и боковыми группами изофталевой кислоты (АА6) (рисунок 2.5.3). Гомополимеры СВ и АА6 образуют термотропную жидкокристаллическую фазу. Однако введение в состав боковых групп сополимеров $x=18\%$ или $x=80\%$ (молярных процентов) кислотных групп АА6 приводит к разрушению жидкокристаллической фазы. Соплимеры СВ-АА6-18 и СВ-АА6-80 аморфны и переходят из стеклообразного состояния непосредственно в изотропно-жидкую фазу. В то же время для изотропных расплавов сополимеров СВ-АА6-37 и СВ-АА6-58 обладающих жидкокристаллической фазой электрооптическим методом было показано наличие двух оптически изотропных фаз[40]. В изотропном расплаве между фазами I_1 и I_2 был обнаружен переход первого рода с теплотой плавления 1.5-2.3 кДж/моль (рисунок 2.5.4). Переход внутри изотропного состояния связан, по-видимому, со структурной органи-

зацией расплава, в которой важную роль играют как мезогенные, так и кислотные боковые группы сополимеров (рисунок 2.5.3).

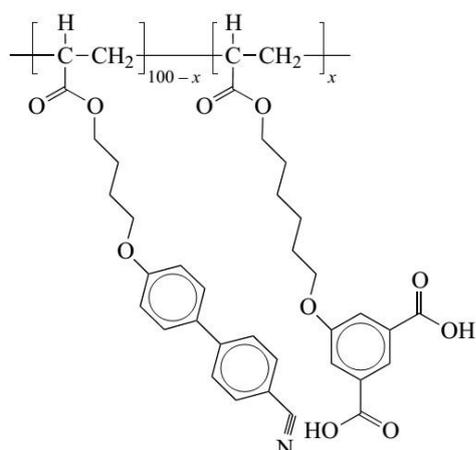


Рисунок 2.5.3: Химическое строение сополимеров СВ-АА6-х. Параметр х отвечает содержанию немезогенных боковых звеньев[40].

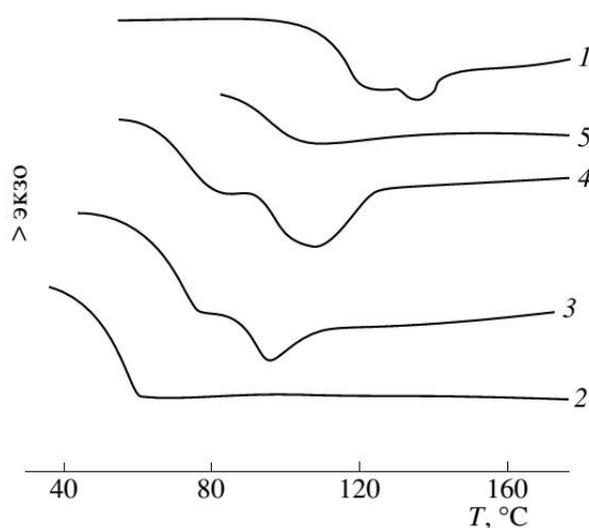


Рисунок 2.5.4: Данные дифференциальной сканирующей калориметрии для набора сополимеров. Пик на кривых 3 – (сополимер СВ-АА6-37) и 4 – (сополимер СВ-АА6-58) соответствуют переходу изотропная фаза – изотропная фаза[40].

Изменение свойств изотропной фазы у образцов сополимеров СВ-АА6-37 и СВ-АА6-58 связывается с их высокой склонностью к образованию водородных связей, что в свою очередь приводит к образованию пространственной сетки внутри- и межмолекулярных зацеплений[40]. Внутри этой сетки статистически распределены мезогенные боковые группы. В сополимерах СВ-АА6-37 и СВ-АА6-58 имеющейся доли боковых мезогенных групп, по-видимому, оказалось достаточно для сегрегации путем объединения в кла-

стеры. Микрофазовой сегрегации способствует то, что мезогенные боковые СВ-группы гидрофобны, тогда как АА6-гидрофильны. Внутри кластеров, состоящих из мезогенных групп, существует ближний ориентационный порядок, возрастающий с понижением температуры.

Исследование переходов в изотропных расплавах линейных полимеров выполнено в 80-х годах в работах Бойера (R.F. Boyer)[52-55]. Так, в работе[53] методами торсионного нитьевого анализа (ТНА) (torsional braid analysis) и дифференциального термического анализа (ДТА) (differential thermal analysis) были изучены две серии образцов атактического полистирола в диапазоне температур от 0 до 200°C. Исследуемые образцы были либо синтезированы методом анионной полимеризации ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1.1$), либо получены фракционированием ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 1.1-1.3$). Авторы говорят о некотором переходе выше температуры стеклования полимеров T_g , определяя его как переход «жидкость-жидкость» («изо-изо») при T_{II} , которая составляет порядка $1.1-1.2T_g$.

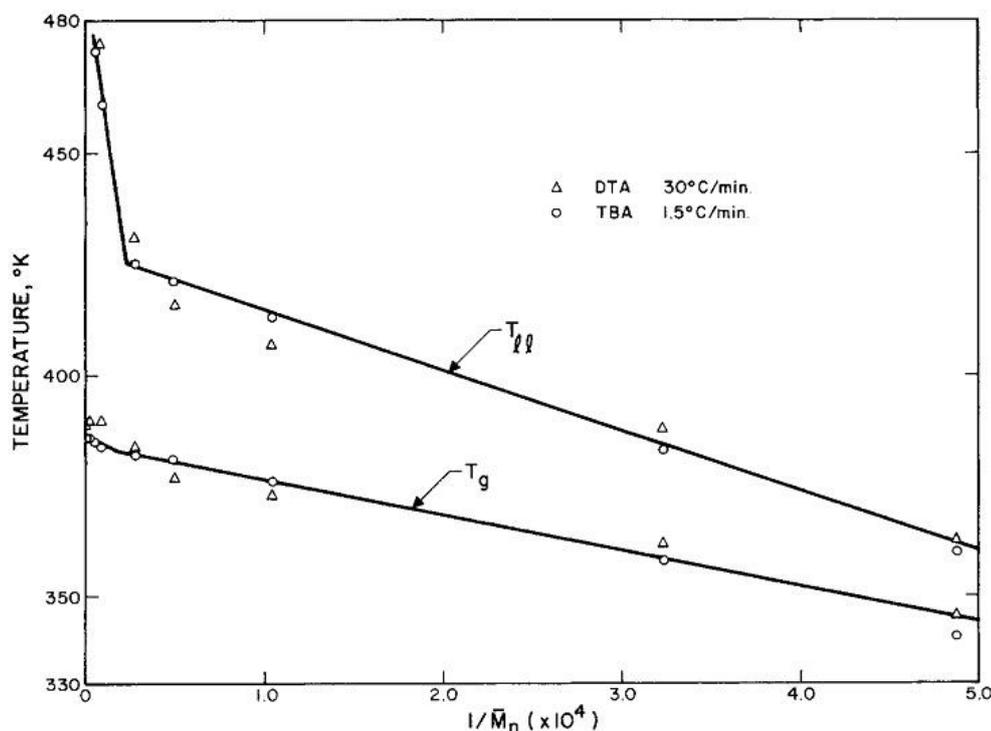


Рисунок 2.5.5: Результаты ДТА и ТНА. T_g и T_{II} для полистирола как функция от $1/\bar{M}_n$. (В ДТА анализе температуры стеклования T_g определялась как пик эндотермы)[53].

Исследования фракций полистирола методом ДТА показало существование перехода «изо-изо» при температуре T_{ii} , а также зависимость температуры перехода от молекулярной массы фракций. Методом ТНА также было подтверждено существование перехода выше T_g , и зависимость температуры перехода от молекулярной массы образца. Оба метода, как ТНА, так и ДТА показали схожие результаты по температурам переходов (рисунок 2.5.5).

Таким образом? на основании экспериментальных данных делается предположение, что переход «изо-изо» в расплаве полистирола является структурным переходом между двумя изотропными расплавами. Температура перехода зависит от молекулярной массы полимера и от временной шкалы эксперимента. Также установлено наличие связи между температурой T_{ii} , температурой стеклования полимера T_g , и величиной $1/\bar{M}_n$ (рисунок 2.5.5). Делается предположение, что структурный переход внутри изотропной фазы связан с изменением свободы движения сегментов цепей, а также сильным переплетением цепей с большой молекулярной массой. Работа[53] устанавливает существование структурного перехода внутри изотропной фазы, а также зависимость температуры перехода T_{ii} от молекулярной массы полимера для всех изученных узких фракций полистирола полученных различными механизмами полимеризации. Подобное явление наблюдалось ранее в 1,4 – полибутадиене, а также в синдиотактических и атактических полиметилакрилатах. Авторы работы отмечают[53] определенные противоречия в данных по полистиролу: в одних работах в ходе эксперимента наблюдался переход «изо-изо» выше температуры стеклования T_g , но в других экспериментах, выполненных другими исследователями, существование перехода «изо-изо» не подтверждалось. В то же время структурные переходы «изо-изо» наблюдались как в динамических (ТНА, вязкость расплава, ДТА), так и в псевдо равновесных условиях (термическое расширение, термическая диффузия, рентгеновским анализом) эксперимента.

В обзорной работе[56] А. Лобанова и С. Френкеля содержится обобщение полученных ранее результатов, относящихся к проблеме перехода «изо-изо» (liquid-liquid) в расплавах полимеров, включая в первую очередь работы Бойера, а также приводят свои собственные экспериментальные данные. Ими был выполнен большой объем диэлектрических измерений расплавов в широком температурном диапазоне выше температуры стеклования T_g . Известно, что для полимеров присущи два основных типа дипольной поляризации: α -процесс, обусловленный сегментальным тепловым движением (дипольно-сегментальная релаксация), и локальные β -, γ -, δ -процессы, связанные с подвижностью отдельных функциональных групп макромолекулы (дипольно-групповая релаксация).

На рисунке 2.5.6 представлены температурные зависимости наивероятнейшего времени релаксации дипольно-сегментальной и дипольно-групповой поляризации полимеров различного химического строения. Из представленных данных видно, что зависимость $\lg t$ от $1/T$ в достаточно узком интервале температур меняет свой наклон. Анализ ряда параметров, включая наивероятнейшее время релаксации, энергию активации, инкремент диэлектрической проницаемости показывают, что выше температуры излома, обозначенной как $T_{эл}$, кинетическая единица, ответственная за поляризацию, близка к мономерному звену молекулы[56]. То есть при температурах $T_{эл}$ происходит переход, при котором пропадает эффект кооперативного движения макромолекулы. Далее Лобанов и Френкель обращают внимание на то, что известная универсальная формула Вильямса-Ланделла-Ферри описывает температурное изменение релаксационных свойств в определенном температурном интервале (от T_g до $\sim T_{влф} = T_g + 50^\circ$), то есть выше этой температуры поведение полимеров становится иным. По-видимому, по существу тот же смысл имеет и температура переходов «изо-изо», определенная Бойером - T_{II} . Поэтому авторы работы[56], полагая что все три температуры ($T_{эл}$, T_{II} , $T_{влф}$) могут иметь единую природу, обозначив их единым значком T^* , сопостави-

ли ее с температурой стеклования T_g для множества самых различных полимеров, (рисунок 2.5.7).

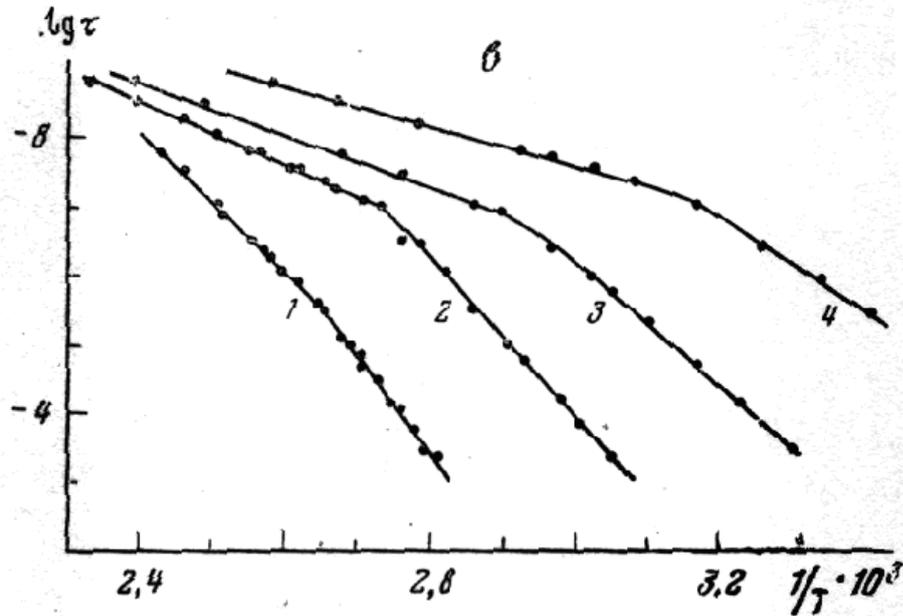


Рисунок 2.5.6: Температурная зависимость времени диэлектрической релаксации в координатах $\lg \tau$ от $1/T$ для пластифицированных полимеров. ПВХ+ТКФ: 1 – 92, 2 – 80, 3 – 60, 4 – 35% ПВХ [56].

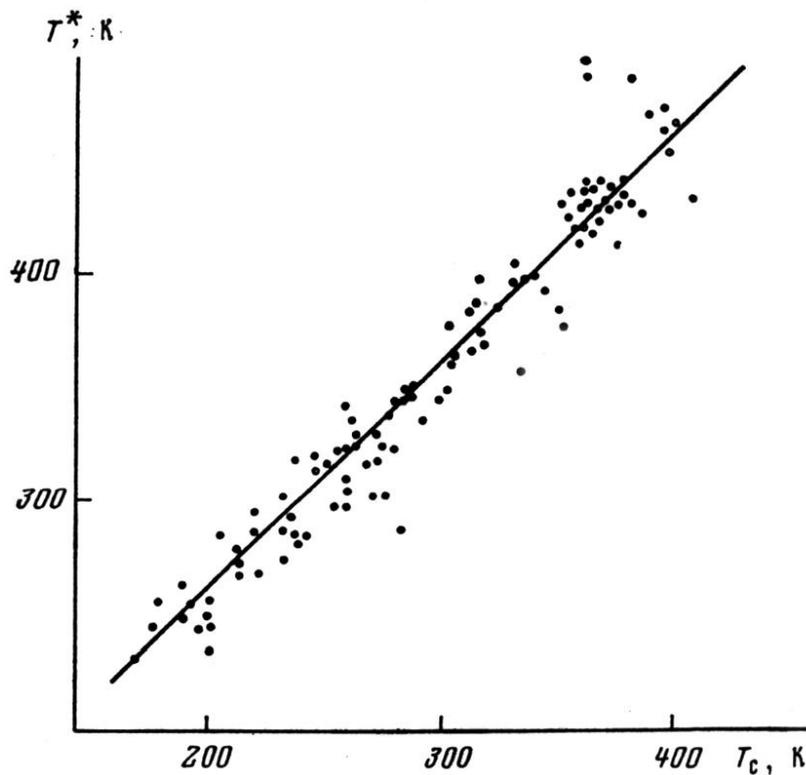


Рисунок 2.5.7: Зависимость T^* от T_c для обширного набора линейных полимеров [56]. Здесь через T^* обозначены температуры, найденные в самых разных экспериментах - $T_{эл}$, T_{II} , $T_{ВЛФ}$; T_c – температура стеклования полимеров [56].

Из рисунка 2.5.7 видно, что T^* является линейной функцией температуры стеклования ($T^* \approx T_g + 76^\circ$). Важно, что T^* и T_g получены в различных лабораториях с использованием различных методов, при этом представлены данные не только для гомополимеров отличающихся молекулярной массой, но и для ряда пластифицированных полимеров. Исходя из самых общих соображений гибкость цепей должна увеличиваться в повышении температуры, в пределе стремясь к гибкости свободносочлененной цепи – цепи с «исчезнувшими» сегментами. По мнению авторов, неожиданным является то, сегменты цепи исчезают не постепенно, а внезапно – в узком температурном диапазоне выше температуры стеклования T_g .

ГЛАВА 3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ

В главе представлена схема установки и описана методика измерения электрического двулучепреломления в изотропных расплавах веществ, а также приведено описание метода поляризационной микроскопии.

3.1 Описание и схема установки по измерению электрического двойного лучепреломления в изотропных расплавах веществ.

ЭДЛ в изотропных расплавах измерялось в прямоугольно-импульсных полях напряжённостью до $5 \cdot 10^3$ В/см. Для исключения влияния электропроводности и нагрева исследуемого образца полем применялись импульсы длительностью от $5 \cdot 10^{-4}$ до 0.2 секунды, при этом частота следования варьировалась от 0.1 до 2 Гц. Формирование прямоугольного электрического импульса производилось высоковольтным источником питания ИП (GwINSTEK GPS-4303, АКТАКОМ АТН-1301) и высоковольтным транзистором ФИ (G4PH40U) – устройством прерывания. Транзистор управлялся генератором импульсов Г5-56 или LeCroy WaveStation 2012 (рисунок 3.1.2). Величина электрического напряжения измерялась цифровым вольтметром (GwINSTEK GDM-8246 или мультиметром Щ4313). Времена установления и спада электрического импульса задавались величиной активного сопротивления сменяемого резистора нагрузки, подключенного параллельно ячейке Керра.

Для исследования эффекта Керра в расплавах были использованы две разборных кюветы (ячейки Керра) открытой конструкции, различающиеся длиной электрода l , зазором между электродами D и высотой электрода H (рисунок 3.1.1). Зазор между электродами фиксировался прокладками из кварцевого стекла толщиной D , а сами электроды прижимались к прокладкам посредством плоских фиксирующих пружин. Конструкция кювет предусматривала возможность их использования для работы как с высокомолекуляр-

ными образцами, так и с низкомолекулярными образцами в широком интервале температур.

Размеры ячеек	l	D	H
ячейка №1	1 см	0.02 см	0.5 см
ячейка №2	0.16 см	0.03 см	0.48 см

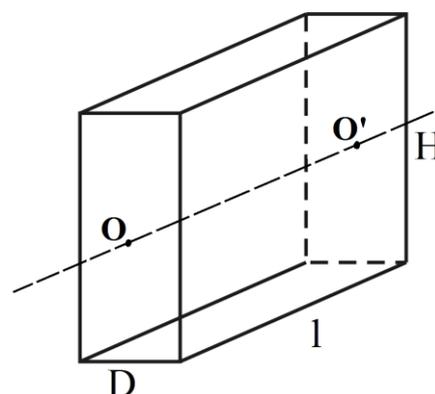


Рисунок 3.1.1. Схема ячейки Керра и её основные размеры. OO' - оптическая ось.

Исследуемые образцы вводились в расплавленном состоянии в зазор между электродами и удерживались там за счет капиллярных сил. При необходимости удаления пузырей воздуха из образца производился нагрев и откачка образца в вакуумной камере. Вакуум создавался форвакуумным насосом, получаемое разрежение достигало 0.1 мм. рт. ст. Процесс нагрева и вакуумирования повторялся до полного удаления воздуха из образца. Торцы ячеек Керра, через которые пропусклся световой пучок, закрывались тонкими стеклами. На электродах стекла удерживались посредством капиллярных сил.

Для поддержания необходимой температуры ячейка была размещена в латунной термостатируемой камере с электрическим нагревателем. Температура в камере регулировалась цифровым терморегулятором 2ТРМ1, датчиком служила термопара. Основной рабочий температурный диапазон находился в интервале от комнатной до 200 °С, а точность определения температуры составляла 0.1 °С. Для получения температур от комнатной и ниже, вплоть до -30 °С использовалась система газового охлаждения, в которой применялся сосуд Дьюара с жидким азотом. Испаритель создавал поток азота низкой температуры, который поступал в термостатируемую камеру и охлаждал ячейку Керра.

Оптическая часть схемы установки (рисунок 3.1.2) состояла из источника света, которым служил полупроводниковый лазер (Л), (использовался либо лазер производства Huey Jann Electronics Industry Co., Ltd., модель HLDPM12-655-25 HJ, мощностью 10 мВт и с длиной волны $\lambda=655$ нм, либо Photocor Complex, модель Photocor DL/R, мощностью 10 мВт и с длиной волны $\lambda=654$ нм), скрещенных поляризатора (П) и анализатора (А) (призмы Франка-Риттера), поворотного компенсатора (К) (тонкая пластина из слюды, установленная в поворотном устройстве с нониусом для отсчёта азимутальных углов, угол определялся с точностью до $1'$), ячейки Керра (Я), помещенной в термостат, фотоприёмника - фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79 с блоком питания и модулятора эллиптической поляризации света (М). В качестве модулятора использовалась плоскопараллельная пластина из стекла, приклеенная к магнитоstrictionному излучателю, на который подавалось с низкочастотного генератора сигналов ГЗ-109 синусоидальное напряжение с частотой 72кГц.

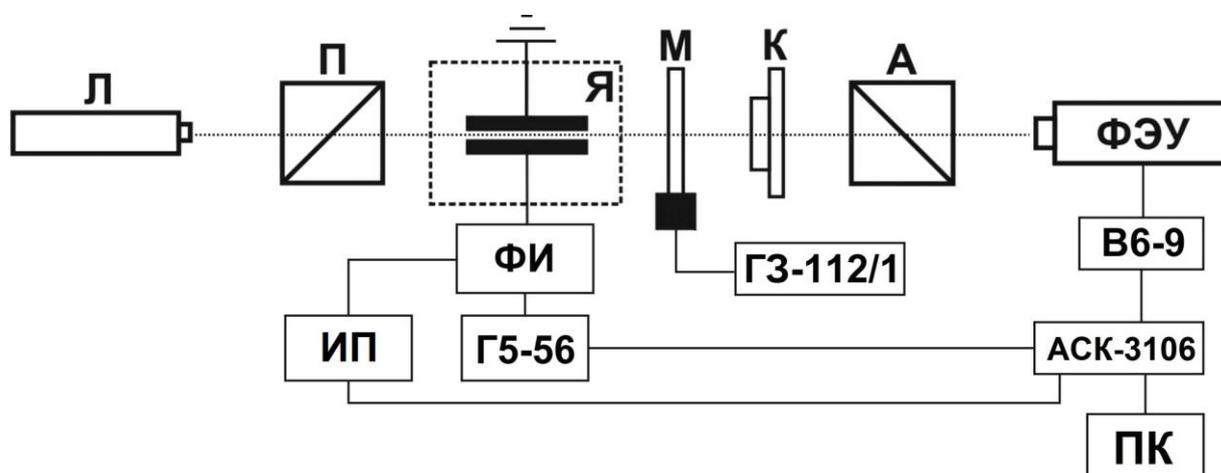


Рисунок 3.1.2: Схема экспериментальной установки для измерения ЭДЛ. Л – твердотельный лазер, П, А – поляризатор и анализатор, Я – ячейка Керра, М – модулятор, К – компенсатор,

Световой поток преобразовывался в электрический сигнал фотоэлектронным умножителем. Далее сигнал поступал для выделения компоненты на частоте модуляции и её усиления на селективный микровольтметр В6-9.

Усиленный сигнал поступал для обработки и измерения на виртуальный цифровой двухканальный запоминающий USB-осциллограф АКТАКОМ АСК-3106, либо на цифровой запоминающий осциллограф GwINSTEK GDS-73254. В случае использования USB-осциллографа АСК-3106, получаемые данные выводились в цифровом и графическом виде на дисплей компьютера с последующей обработкой данных в вычислительной программе ORIGIN 7.5.

Основным методом для исследования электрического двулучепреломления изотропных расплавов веществ является компенсационный метод измерения. Метод основан на измерении разности фаз δ_E , которая возникает при распространении в среде, находящейся в ячейке Керра, между обыкновенной и необыкновенной волнами.

3.2 Метод компенсации индуцированного двойного лучепреломления.

Метод компенсации позволяет исследовать равновесный эффект Керра, возникающий при воздействии импульсов как постоянного, так и синусоидального напряжения. После прохождения через оптическую часть системы, на выходе из анализатора световой поток Φ зависит от сдвига фаз между двумя световыми волнами. Плоскости колебаний электрических векторов этих световых волн взаимно перпендикулярны. Двулучепреломляющие элементы системы создают фазовый сдвиг при прохождении света через них. Азимуты оптических осей модулятора и двойного лучепреломления образуют угол величиной $\pi/4$ с оптической осью поляризатора. При условии, что фазовые сдвиги достаточно малы ($\delta \ll 1$), справедливо следующее приближенное соотношение[57]:

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{4} (\delta_E + \delta_M + \delta_0 \sin 2\varphi)^2, \quad (3.2.1)$$

здесь δ_E – фазовый сдвиг, вносимый измеряемым ЭДЛ $\Delta n = \delta_E \lambda / 2\pi L$, λ – длина световой волны, l – длина светового пути в ячейке Керра, δ_0 и φ – азимут и фазовый сдвиг оптической оси компенсатора, δ_M – фазовый сдвиг, который вносит модулятор.

$$\delta_M = \delta_{M0} \cos \Omega t, \quad \delta_{M0} \ll 1 \quad (3.2.2)$$

Подставляя соотношение (3.2.2) в формулу (3.2.1) можно написать следующее выражение для светового потока [57]:

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{4} \left[\frac{\delta_{M0}^2}{2} + (\delta_E + \delta_0 \sin 2\varphi)^2 + 2(\delta_E + \delta_0 \sin 2\varphi) \delta_{M0} \cos \Omega t + \frac{\delta_{M0}^2}{2} \cos 2\Omega t \right] \quad (3.2.3)$$

Из формулы (3.2.3) следует вывод, что при включенном модуляторе световой поток Φ состоит из постоянной компоненты и двух переменных с частотами Ω и 2Ω . Измеряемое электрическое двулучепреломление вносит фазовый сдвиг δ_E , от которого зависит амплитуда колебаний Φ с частотой модуляции Ω , которая также зависит линейно от $\sin 2\varphi$. Колебания с частотой Ω исчезают в положении компенсации, при этом [57]:

$$\delta_E = -\delta_0 \sin 2\varphi \quad (3.2.4)$$

Фотоприемник преобразует световой поток в электрический сигнал, а селективная система позволяет выделить компоненту Φ на частоте Ω и по её нулевой амплитуде фиксировать положение компенсации на экране компьютера (рисунок 3.2.1).

Увеличенная таким образом чувствительность установки по отношению к регистрируемому сдвигу фаз δ_E составляет до 10^{-5} радиан, что эквивалентно разности хода в миллионные доли световой волны. Подобной точности при компенсации ЭДЛ позволяет добиться линейная пропорциональность изменения выделяемого сигнала с азимутом φ , а также характерная для селективных устройств большая величина соотношения сигнал/шум.

Такая методика позволяет определить при фиксированной температуре равновесную величину постоянной Керра K .

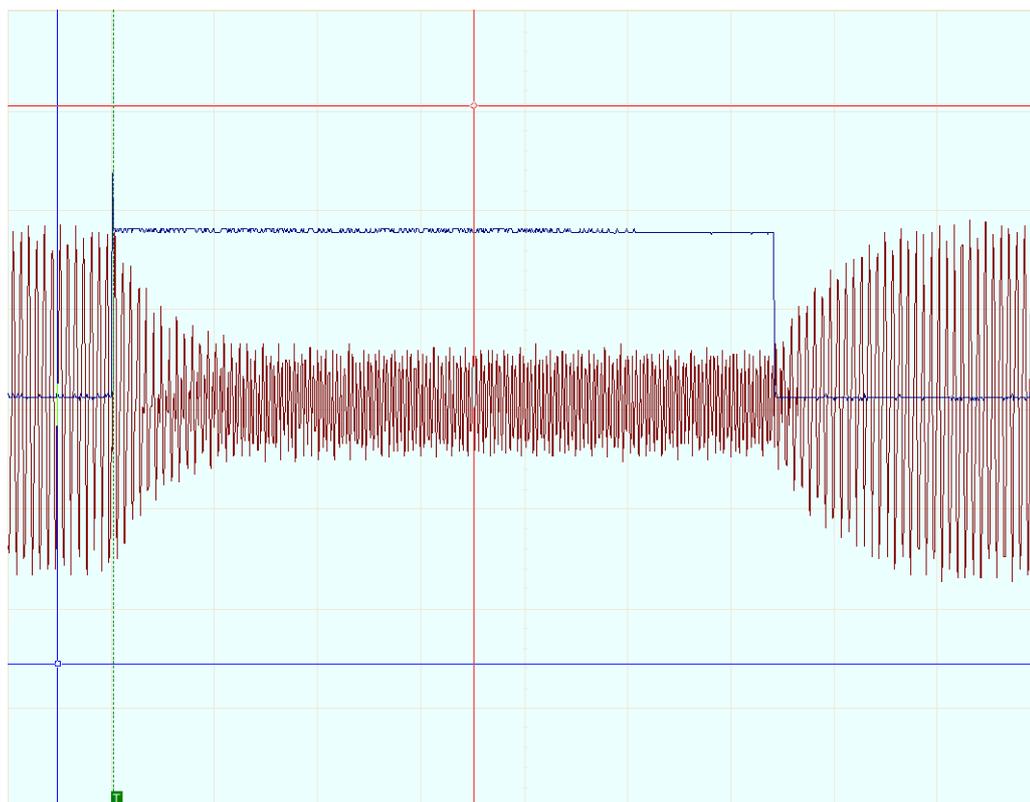


Рисунок 3.2.1: Пример компенсации ЭДЛ при исследовании расплава полистирола, $M_w=504$, $T=21.9$ °С, электрический импульс амплитудой 500В и длительностью 6 мс.

Используя (3.2.4) можно написать выражение, связывающее равновесную постоянную Керра K с экспериментальными данными и выражение для градуировочной постоянной C ячейки Керра:

$$\frac{2\pi l}{\lambda} KE^2 = -\delta_0 \sin 2\varphi \quad (3.2.5)$$

$$\frac{\delta_0 \lambda D^2}{\pi l} = C = \frac{KU^2}{\sin 2\varphi}, \quad (3.2.6)$$

здесь U связано с напряжённостью прикладываемого электрического поля E через размер D - зазор между электродами в ячейке Керра: $E=U/D$. Используя выражение (3.2.6) были определены градуировочные константы $C_1=1.09 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ и $C_2=11.3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ для ячеек Керра №1 и №2 соответственно. Градуировка проводилась с использованием прямоугольного импульсного электрического поля. В качестве градуировочной жидкости был взят хлор-

бензол с постоянной Керра $K=78.6 \times 10^{-12} (\text{см}/300\text{В})^2$ при комнатной температуре.

Относительная погрешность измерения величины постоянной Керра K зависела от измеряемого объекта и составляла от 10% до 1% и менее. Погрешность для K^{-1} определялась из общего выражения погрешности функции и рассчитывалась по следующему выражению:

$$d\left(\frac{1}{K}\right) = \frac{dK}{K^2} \quad (3.2.7)$$

3.3 Термостатирование образцов.

Необходимость термостатирования вещества, в котором измеряется эффект Керра, связана с тем, что величина эффекта зависит от температуры, особенно вблизи фазового перехода из изотропного состояния в жидкокристаллическую фазу. Перед каждым измерением равновесного значения константы Керра и в самом процессе измерения образец, находившийся в ячейке Керра, термостатировался при фиксированной температуре в течение 15-20 минут. При выполнении измерений шаг изменения температуры не превышал 1-2°C.

Для определения степени влияния температуры на измеряемое ЭДЛ и уточнения необходимого времени термостатирования образца, был выполнен контрольный эксперимент. В ячейке в этом случае находился низкомолекулярный жидкий кристалл 4-н-нонил-4'-цианбифенил (9СВ). Измерения проводились при фиксированном напряжении прямоугольного импульса в 92.6 В, длительность импульса составляла 1мс, частота следования 1Гц. Перед измерением ячейка Керра с образцом термостатировалась при температуре 80°C в течение часа, после чего температура термостата была за несколько минут поднята на 10 градусов - до 90°C. Поскольку образец внутри термостата отделен от стенок воздушной прослойкой и поэтому имеет плохой тепло-

вой контакт с термостатом, температура собственно образца устанавливается значительно медленнее. Это сделано намеренно для сглаживания колебаний температуры ячейки Керра. Следовательно, так же медленно будут устанавливаться равновесные электрооптические свойства измеряемого образца. Этот процесс нами и был зафиксирован. Изменение электрического двойного лучепреломления от времени представлено на рисунке 3.3.1. Значение ЭДЛ измерялось каждые 3 минуты.

Представленная зависимость позволяет сделать вывод о том, что после изменения температуры на $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ для приведения ячейки Керра в состояние термодинамического равновесия с термостатом требуется примерно 1 час. Таким образом, термостатирование образца в течении 15-20 минут при изменении температуры на $\Delta T = 1-2^\circ\text{C}$ перед измерением ЭДЛ достаточно для получения достоверных данных о величине равновесной постоянной Керра.

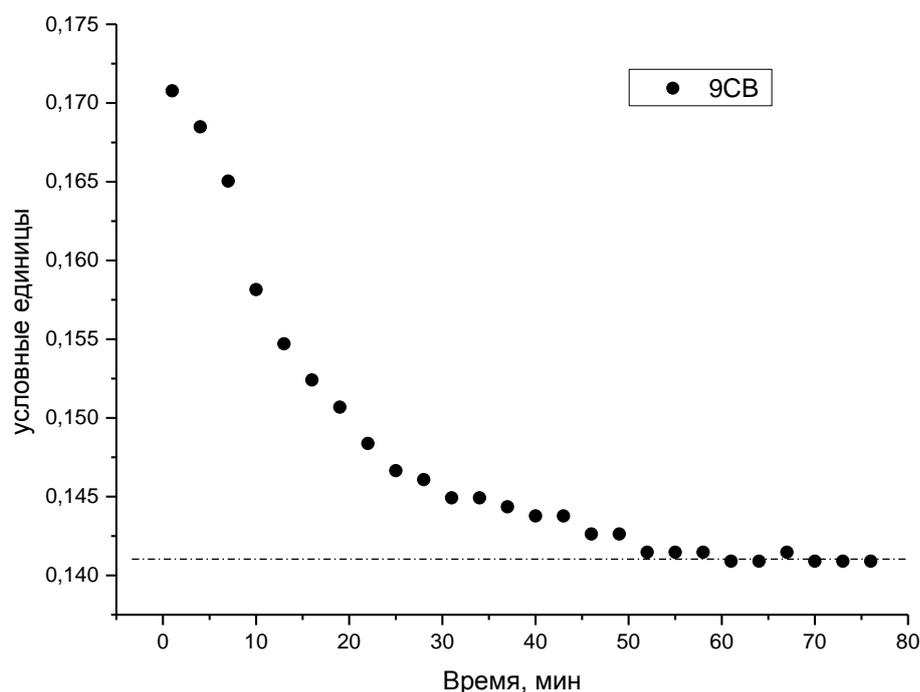


Рисунок 3.3.1: Зависимость изменения электрического двулучепреломления от времени при изменении температуры.

3.4 Поляризационная микроскопия.

Для исследования фазовых переходов жидкий кристалл – изотропная фаза использовался поляризационный микроскоп МИН-8. Необходимая температура поддерживалась в образце с помощью термостатируемой камеры (термостоллика). Значения температуры фиксировались при помощи мультиметра DT-838 и термопары, закрепленной в термостоллике. Температура могла поддерживаться в диапазоне от комнатной до 200°C. Для наблюдения и записи получаемого увеличенного изображения использовалась фотонасадка DCM-310, подключаемая посредством интерфейса USB к персональному компьютеру. Для обработки изображения использовалась специализированная программа ScopePhoto 3.0.

Для наблюдения объектов в поляризованном свете в микроскопе использовалась пара скрещенных под углом 90 градусов поляризационных фильтров. В результате двулучепреломляющие объекты, помещенные между поляризаторами, такие как жидкие кристаллы и жидкокристаллические полимеры, наблюдались в виде окрашенных объектов на окружающем их черном фоне.

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ МЕЗОМОРФИЗМА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ *n*-(*N*-ГЛЮКОЗИЛИДЕН)АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Глава посвящена изучению ближнего порядка в расплавах и поиску мезоморфизма в шести членах гомологического ряда сложных эфиров *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты и в *n*-бутиловом эфире *n*-(*N*-арабинозилиден)аминобензойной кислоты. Были выполнены наблюдения фазовых превращений методом поляризационной микроскопии, исследованы равновесные электрооптические свойства расплавов в широком температурном интервале выше температуры кристаллизации.

4.1 Структура и свойства сложных эфиров *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты.

Глюкозиды представляют собой сложные эфиры сахаров (в основном гексоз) с веществами неуглеводной природы: спиртами, фенолами и др. В природе глюкозиды встречаются почти исключительно в растениях; к ним относится большое число органических соединений, в том числе: гидролизуемые дубильные, красящие вещества и др. В узком смысле к глюкозидам относят только распространенные в плодах и овощах органические соединения, обладающие горьким вкусом и специфическим ароматом. Содержатся они главным образом в кожице и семенах. Некоторые глюкозиды ядовиты (соланин).

В косметологии применяется *n*-этиловый эфир *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты, торговое название ФЗС-1, как фотозащитный компонент в составе кремов. Это белый порошок, температура плавления 170-184°C; содержание основного вещества не менее 93,5%; плохо растворим в холодной воде, хорошо в 50% водных растворах низших спиртов. Он предназначен для защиты кожи человека от воздействия ультрафиолетовых лучей и предохранения её от появления различных видов пигментации. Эффективное

фотозащитное действие обеспечивает при введении его в косметические кремы до 4%[58].

Были исследованы сложные эфиры *n*-(*N*-глюкозилиден) аминобензойной кислоты с линейным строением углеродного радикала сложноэфирной группы содержащим от 4 до 9 атомов углерода (рисунок 4.1.1) и *n*-бутиловый эфир *n*-(*N*-арабинозилиден) аминобензойной кислоты. Все исследованные образцы при комнатной температуре находятся в твердой фазе и представляют собой желтоватый порошок (хлопья). Всего было исследовано 7 образцов, все образцы были синтезированы и охарактеризованы в Ивановском государственном университете, на биолого-химическом факультете[59, 60] (таблица 4.1.1).

Молекулы исследуемых сложных эфиров ГАК и ААК образованы коротким центральным фрагментом, в который входит одно бензольное кольцо и гибкие (подвижные) терминальные группы. Известно, что для формирования жидкокристаллической фазы необходимо наличие в мезогенной молекуле центральной группы, образованной двумя, тремя или большим количеством циклических структур, таких например, как бензольные и циклогексанные кольца, бициклооктан и тому подобное[61]. Поэтому молекулы обсуждаемых соединений (рисунок 4.1.2) не соответствуют строению классических молекул каламитных жидких кристаллов. Молекулы гомологического ряда ГАК и ААК состоят из центрального фрагмента, включающего азометиновую группу $-N=CH-$, и заместителей различной химической природы.

В то же время важной особенностью молекулярной структуры этих эфиров является наличие в глюкозидном хвосте групп $-OH$, благодаря которым возможно образование внутри- и межмолекулярных водородных связей. Известно, что благодаря водородным связям могут возникать молекулярные структуры, способные к образованию жидкокристаллической фазы[6]. Примером могут служить хорошо известные эфиры бензойных кислот (рисунок 2.1.7), в которых на основе водородных связей формируются димеры.

Таблица 4.1.1 Список исследованных веществ, а также их краткие обозначения, используемые в дальнейшем тексте. Температуры $T_{пл}$ перехода из твердой кристаллической фазы в жидкую определены химиками.

1) н-бутиловый эфир <i>n</i> -(<i>N</i> -арабинозилиден)АБК	$T_{пл}=54-56\text{ }^{\circ}\text{C}$	4-ААК
2) н-бутиловый эфир <i>n</i> -(<i>N</i> -глюкозилиден)АБК	$T_{пл}=50-53\text{ }^{\circ}\text{C}$	4-ГАК
3) н-пентиловый эфир <i>n</i> -(<i>N</i> -глюкозилиден)АБК	$T_{пл}=45-47\text{ }^{\circ}\text{C}$	5-ГАК
4) н-гексиловый эфир <i>n</i> -(<i>N</i> -глюкозилиден)АБК	$T_{пл}=53-56\text{ }^{\circ}\text{C}$	6-ГАК
5) н-гептиловый эфир <i>n</i> -(<i>N</i> -глюкозилиден)АБК	$T_{пл}=67-72\text{ }^{\circ}\text{C}$	7-ГАК
6) н-октиловый эфир <i>n</i> -(<i>N</i> -глюкозилиден)АБК	$T_{пл}=61-64\text{ }^{\circ}\text{C}$	8-ГАК
7) н-нониловый эфир <i>n</i> -(<i>N</i> -глюкозилиден)АБК	$T_{пл}=69-70\text{ }^{\circ}\text{C}$	9-ГАК

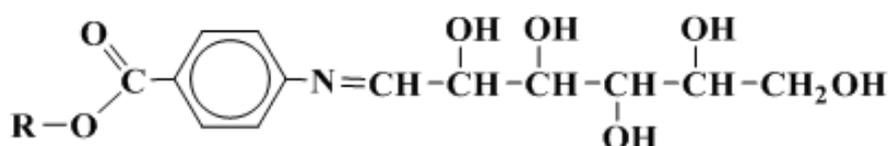


Рисунок 4.1.1: Структурная формула сложного эфира *n*-(*N*-глюкозилиден) аминокислоты. R- алифатический радикал с линейным строением, содержащий от 4 до 9 атомов углерода[59].

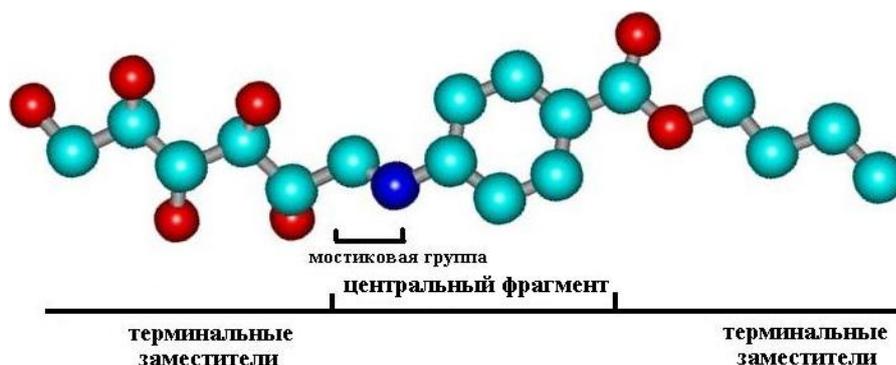


Рисунок 4.1.2: Строение н-бутилового эфира *n*-(*N*-глюкозилиден) аминокислоты[59].

Исследования физических свойств этих веществ, выполненные в Ивановском госуниверситете методами калориметрии, диэлькометрии и поляризационной спектроскопии не позволили сделать однозначных выводов о наличии или отсутствии в них термотропной мезофазы[59]. Например, в данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для гомолога 4-

ГАК наблюдались признаки фазового перехода[59] (рисунок 4.1.3) при температуре 68°C , намного превышающей температуру плавления кристаллической фазы (54°C), т.е. в жидком фазовом состоянии, что можно трактовать как переход мезофаза – изотропная фаза, однако тепловой эффект был невелик. Аналогичные признаки методом ДСК были обнаружены у гомологов 5-ГАК и 9-ГАК[59].

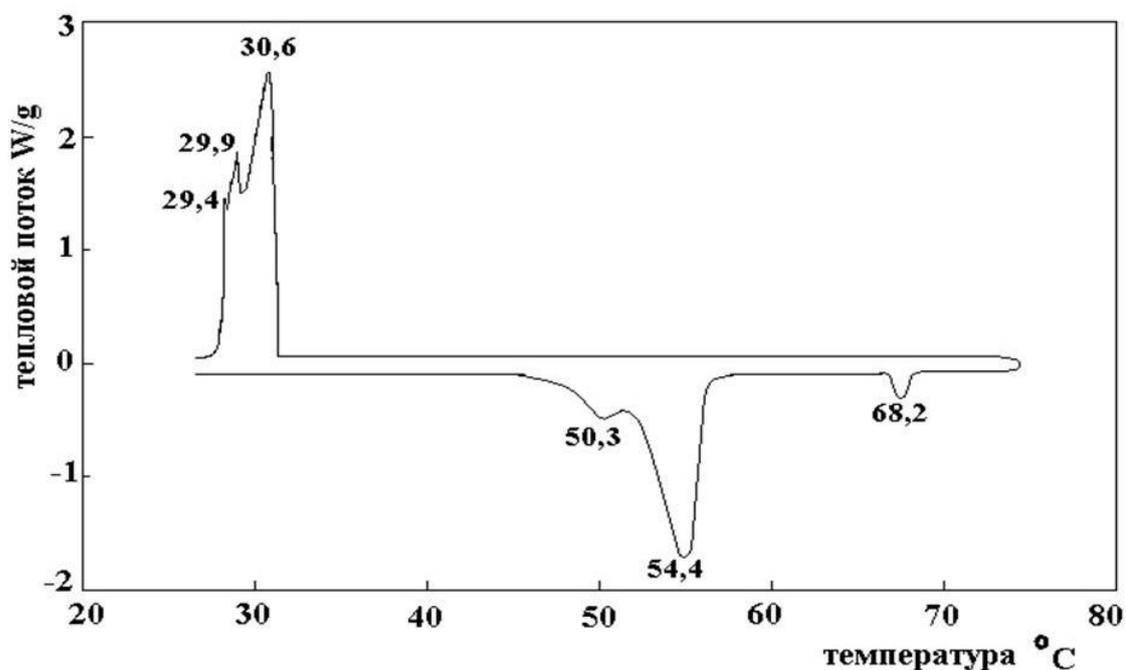


Рисунок 4.1.3: Кривые ДСК для 4-ГАК в режиме охлаждения и нагревания[59].

Измерения диэлектрической проницаемости были проведены мостовым методом для *n*-бутилового эфира *n*-(*N*-глюкозилиден) аминобензойной кислоты[59]. На рисунке 4.1.4 представлены результаты исследования, согласно которым в интервале температур порядка 10 градусов авторы работы обнаружили анизотропию диэлектрической проницаемости. Отметим, что вид температурной зависимости отличается от той, которая характерна для жидких кристаллов: разность величин двух компонент диэлектрической проницаемости оказалась независимой от температуры, тогда как диэлектрическая анизотропия жидкого кристалла непосредственно определяется температурной зависимостью параметра ориентационного порядка и заметно из-

меняется особенно в области высоких температур вблизи перехода в изотропный расплав.

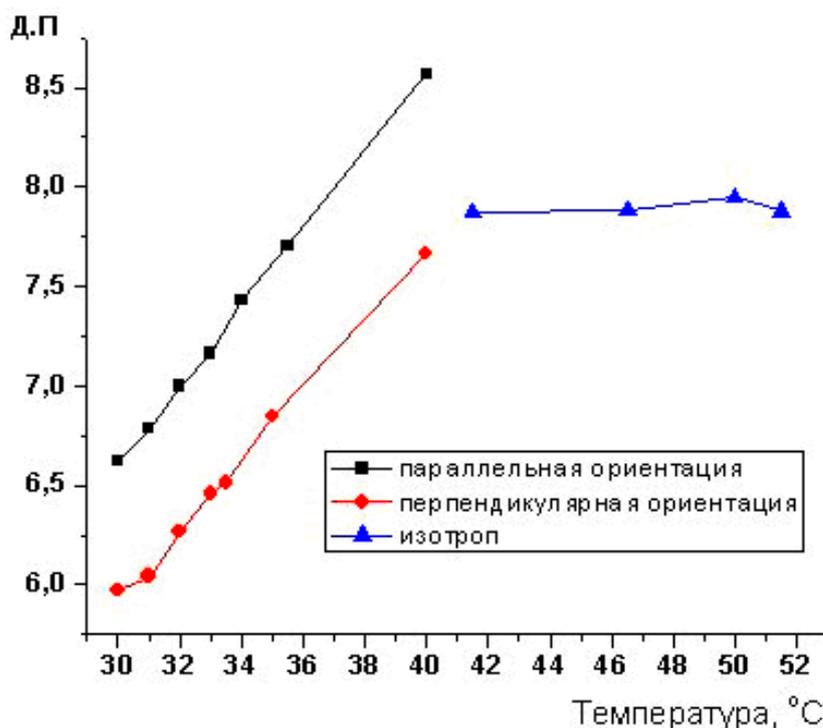
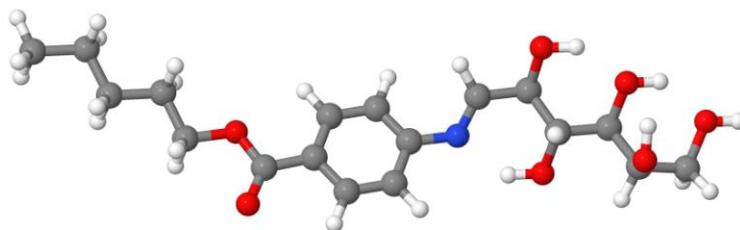
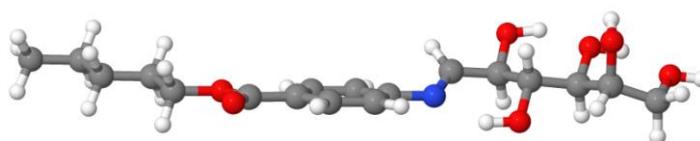


Рисунок 4.1.4: Температурная зависимость диэлектрической анизотропии для образца 4-ГАК, полученная в ИвГУ[59]. Измерения проводились мостовым методом в режиме охлаждения образца на частоте 1кГц, при ориентации магнитного поля параллельно и перпендикулярно электрическому полю. Погрешность ± 0.01 .

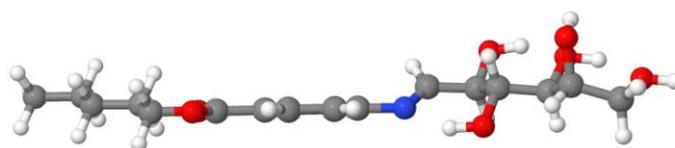
Возможно ли в принципе формирование жидкокристаллического состояния в эфирах *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты? Способствует ли этому конформация молекул? Частичный ответ на этот вопрос был получен на кафедре квантовых магнитных явлений физического факультета СПбГУ Комолкиным А.В. были выполнены квантовомеханические расчеты конформаций[62] молекулы *n*-гептилового эфира *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты (рисунок 4.1.5). Расчёты проводились с использованием программы GAMESS версии 2010-10-01-R1 (автор программы университет Айова, США) для одиночной молекулы в вакууме. Использовались базисные функции 6-31G без поляризационных и диффузных функций. Оптимизация геометрии проводилась из почти полностью транс-конформации молекулы.



a)



б)



в)

Рисунок 4.1.5: Проекция одной из наиболее энергетически выгодных конформаций молекулы n-гептилового эфира n-(N-глюкозилиден) аминокислоты (7-ГАК).

Можно отметить два важных момента в полученных результатах. Во-первых, как видно из рисунка 4.1.5, наиболее вероятная конформация представляет собой «палочку», то есть конформацию, при которой велика вероятность образования мезофазы. Во-вторых, атом водорода из глюкозидного хвоста сближен с атомом азота, расстояние между ними достаточно для существования водородной связи Н-Н (рис.4.1.5.а) и поэтому не исключено формирование второго цикла в центре молекулы, жестко связанного с бен-

зольным кольцом. Следовательно, существует гипотетическая возможность образования молекулярной структуры, состоящей из протяженной центральной части и двух противоположно направленных хвостов. При этом очевидно, что обилие групп, формирующих межмолекулярные водородные связи, осложняют образование простой жидкокристаллической структуры.

4.2 Результаты поляризационной микроскопии.

Для изучения методом оптической поляризационной микроскопии были приготовлены слои всех гомологов ГАК, а также образца ААК. Микроскопические наблюдения показали, что для всех исследованных образцов *не наблюдается* какая-либо промежуточная фаза (мезофаза) при переходе образцов из изотропной фазы в кристаллическую и обратно (фотографии приведены на рисунках 4.2.1-4.2.7). Исследования проводились с использованием поляризационного микроскопа МИН-8 при увеличении 80х. На полученных изображениях четко видна граница между жидкой оптически изотропной фазой и твердой кристаллической фазой для всех образцов ААК и ГАК. Текстура анизотропной фазы не претерпевает заметных изменений от температуры кристаллизации $T_{кр}$ до комнатной температуры и по виду соответствует твердому кристаллу, но не мезофазе. При плавлении твердой фазы (рисунки 4.2.1а-4.2.7а) наблюдается плавящаяся кристаллическая фаза, погруженная в черный оптически изотропный расплав. На рисунках 4.2.1б-4.2.7б отчетливо виден рост кристаллической структуры из оптически изотропного расплава. Причём образование кристалла происходит в более холодной части образца, поскольку наблюдения проводились в условиях температурного градиента. При комнатной температуре образцы имели вид, обычный для твердого кристаллического состояния. Образования мезофазы не наблюдалось ни у одного из исследованных образцов.

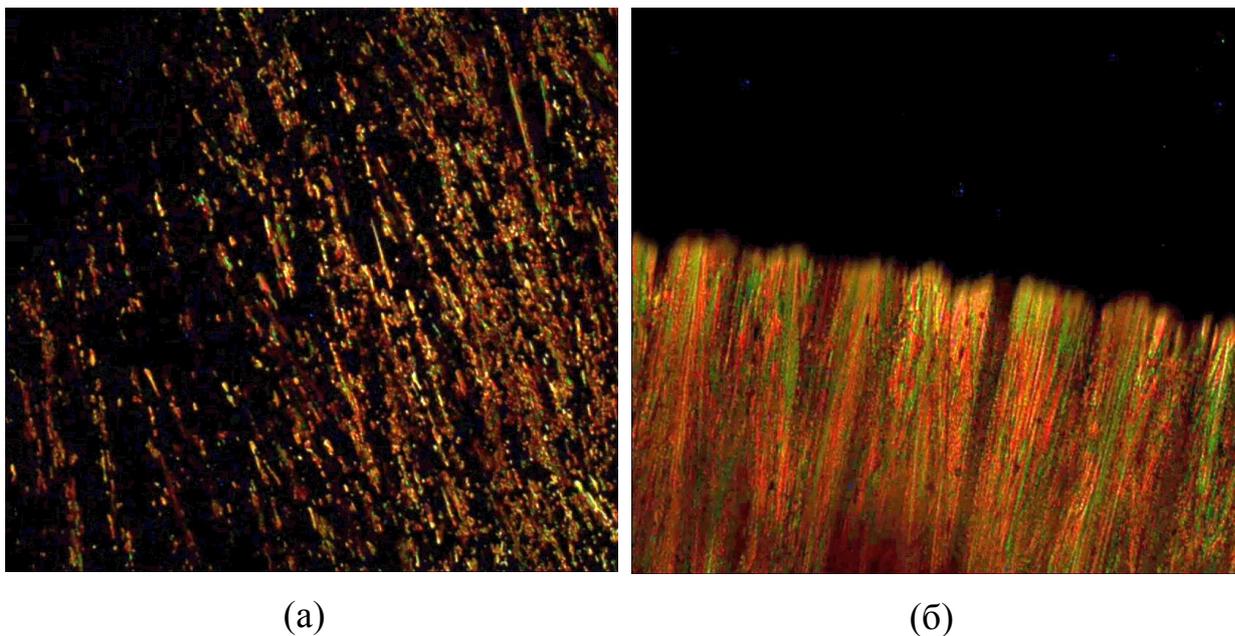


Рисунок 4.2.1: Текстуры эфира 4-ААК при нагреве (а) и охлаждении (б). Поляризованный свет, скрещенные поляризаторы. $T_{пл} = 52-53^{\circ}\text{C}$ и $T_{кр} = 34^{\circ}\text{C}$. (а) – плавление кристаллической фазы, (б) – образование кристалла из оптически изотропного расплава.

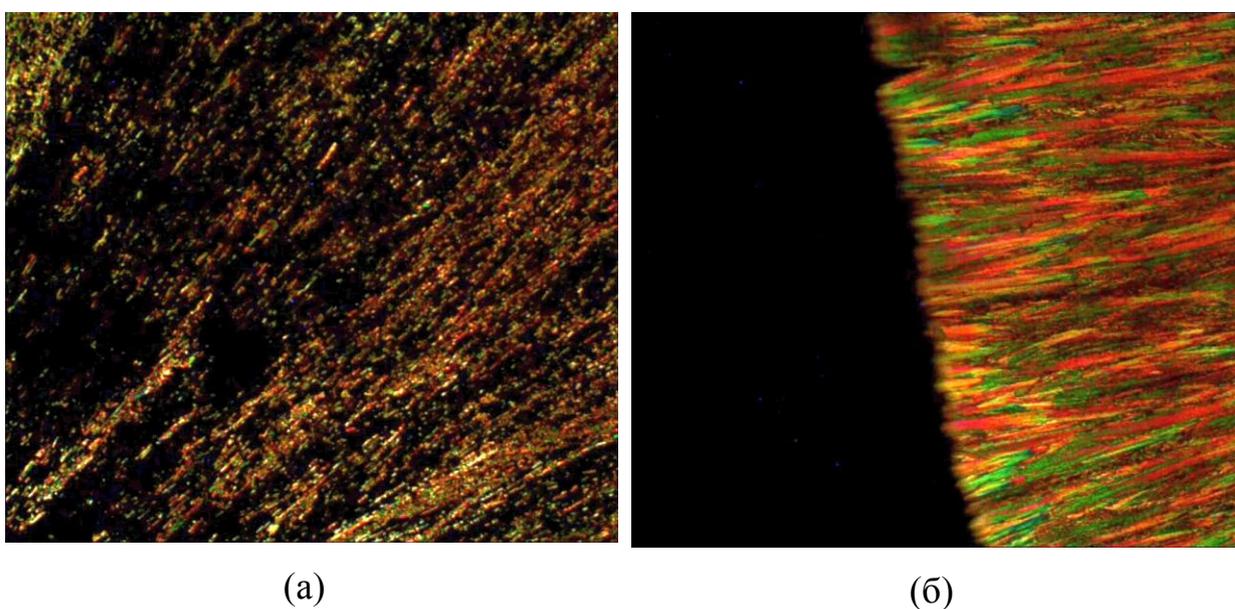


Рисунок 4.2.2: Текстуры эфира 4-ГАК при нагреве (а) и охлаждении (б). Поляризованный свет, скрещенные поляризаторы. $T_{пл} = 52-54^{\circ}\text{C}$ и $T_{кр} = 35^{\circ}\text{C}$. (а) – плавление кристаллической фазы, (б) – образование кристалла из оптически изотропного расплава.

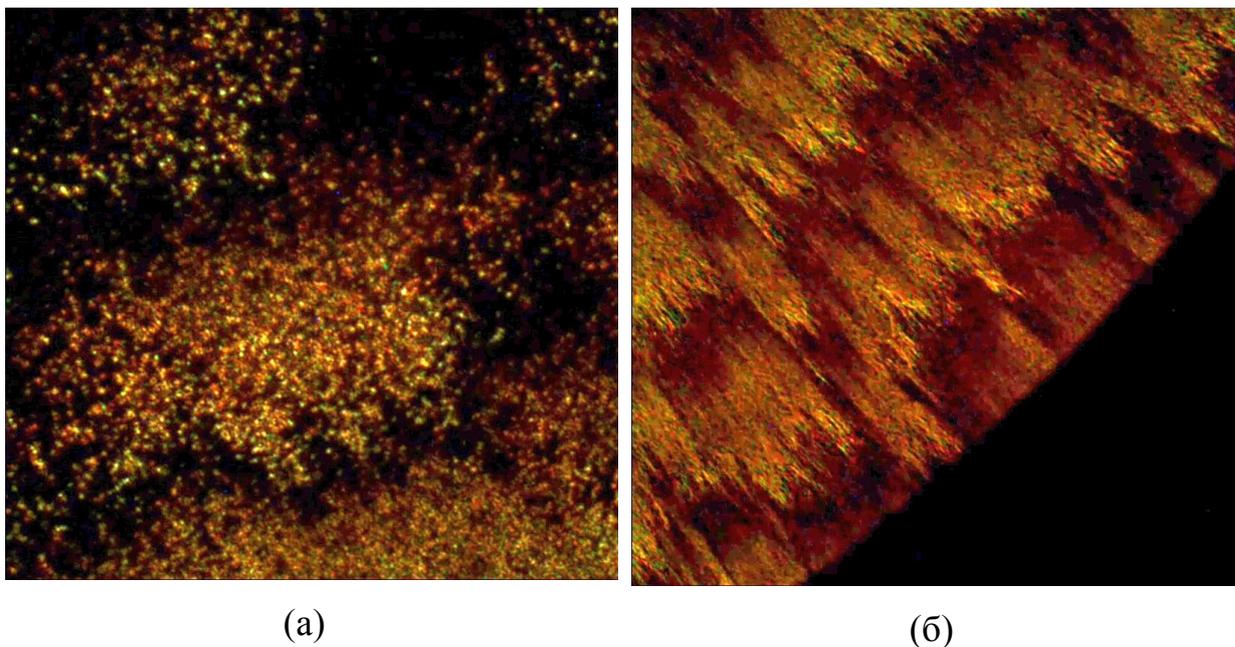


Рисунок 4.2.3: Текстуры эфира 5-ГАК при нагреве (а) и охлаждении (б). Поляризованный свет, скрещенные поляризаторы. $T_{пл} = 49-50^{\circ}\text{C}$ и $T_{кр} = 38^{\circ}\text{C}$. (а) – плавление кристаллической фазы, (б) – образование кристалла из оптически изотропного расплава.

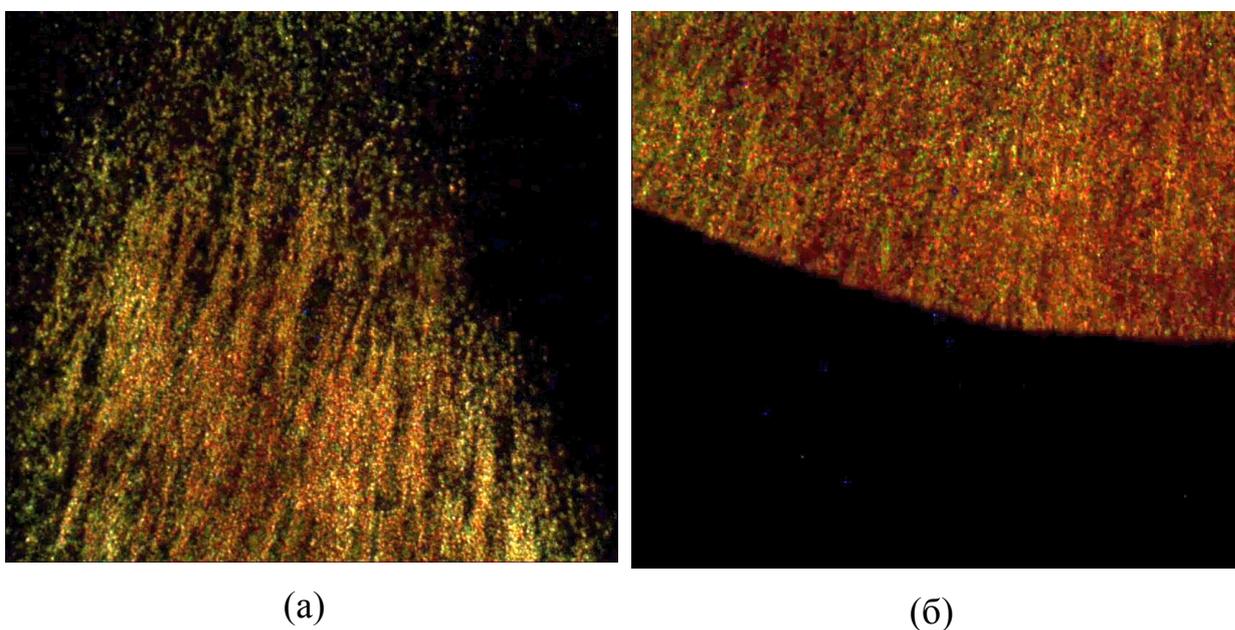


Рисунок 4.2.4: Текстуры эфира 6-ГАК при нагреве (а) и охлаждении (б). Поляризованный свет, скрещенные поляризаторы. $T_{пл} = 41-42^{\circ}\text{C}$ и $T_{кр} = 28^{\circ}\text{C}$. (а) – плавление кристаллической фазы, (б) – образование кристалла из оптически изотропного расплава.

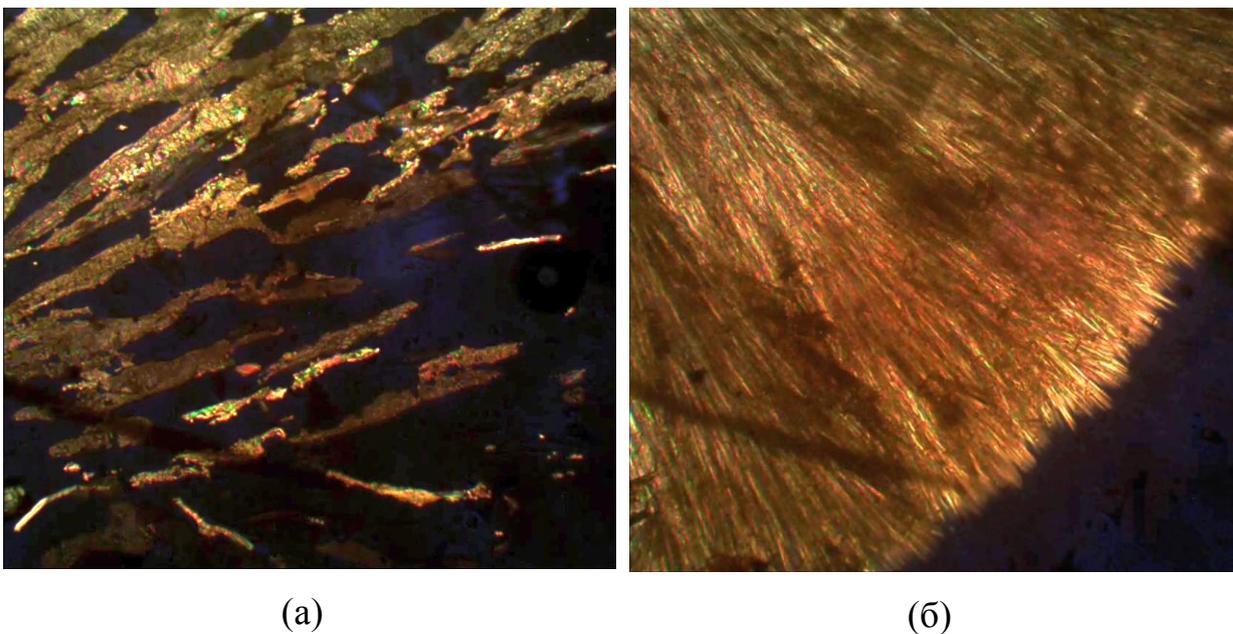


Рисунок 4.2.5: Текстуры эфира 7-ГАК при нагреве (а) и охлаждении (б). Поляризованный свет, скрещенные поляризаторы. $T_{пл} = 68-70^{\circ}\text{C}$ и $T_{кр} = 55^{\circ}\text{C}$. (а) – плавление кристаллической фазы, (б) – образование кристалла из оптически изотропного расплава.

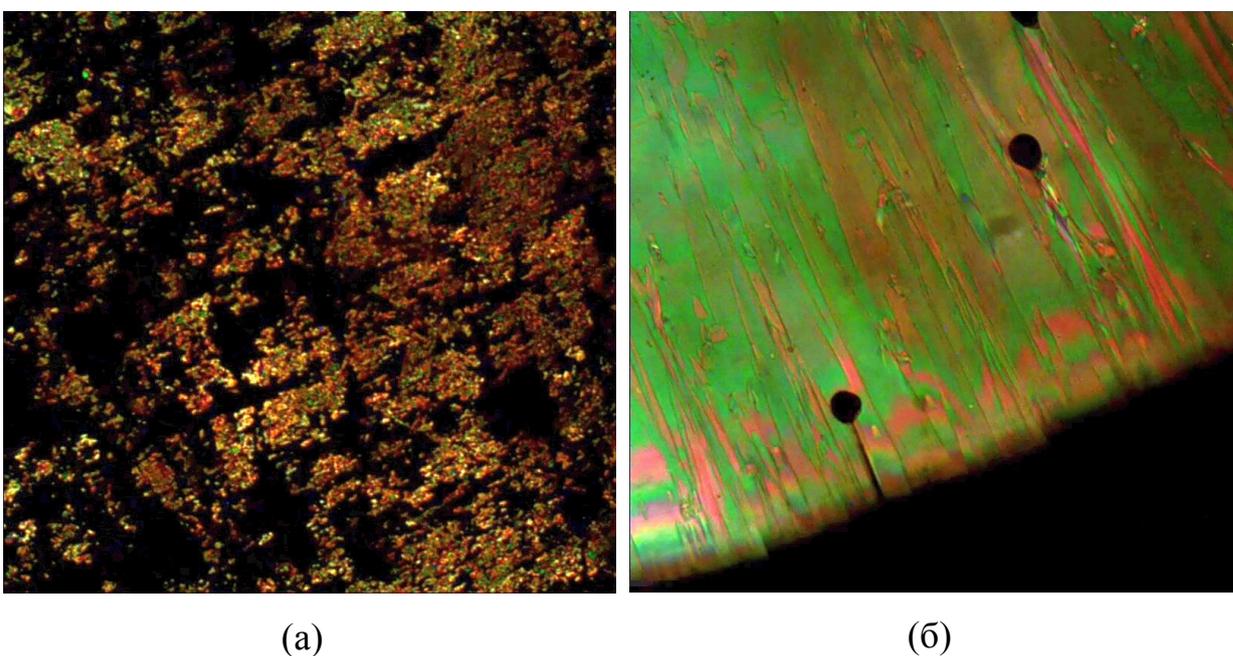


Рисунок 4.2.6: Текстуры эфира 8-ГАК при нагреве (а) и охлаждении (б). Поляризованный свет, скрещенные поляризаторы. $T_{пл} = 63-65^{\circ}\text{C}$ и $T_{кр} = 52^{\circ}\text{C}$. (а) – плавление кристаллической фазы, (б) – образование кристалла из оптически изотропного расплава.

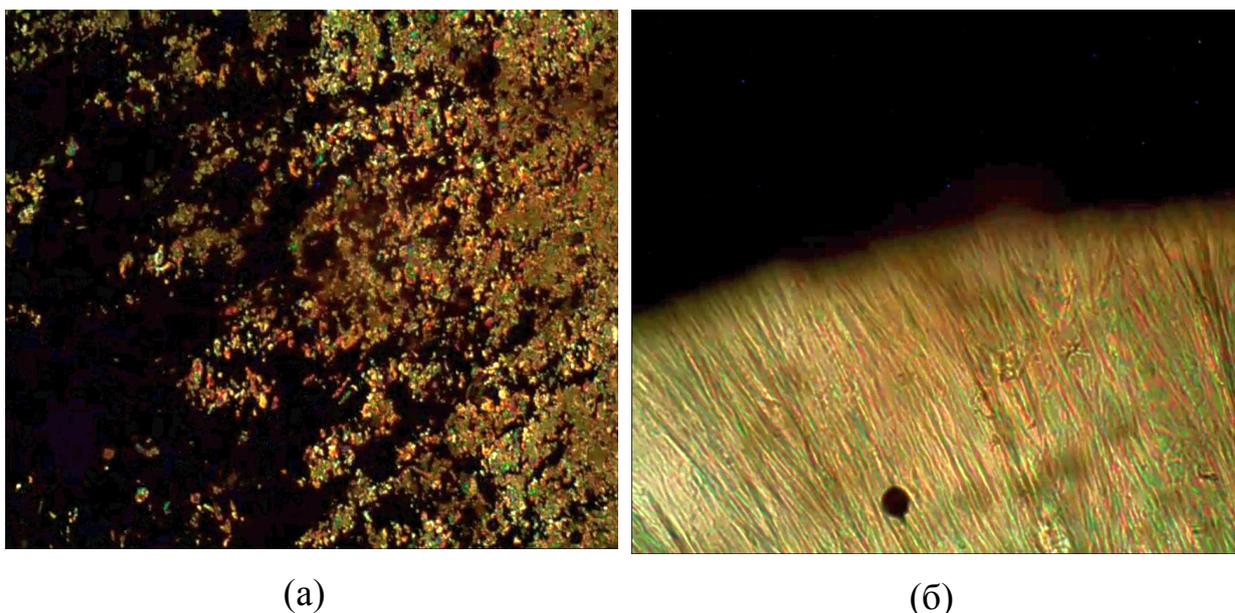


Рисунок 4.2.7: Текстуры эфира 9-ГАК при нагреве (а) и охлаждении (б). Поляризованный свет, скрещенные поляризаторы. $T_{пл} = 67-68^{\circ}\text{C}$ и $T_{кр} = 44^{\circ}\text{C}$. (а) – плавление кристаллической фазы, (б) – образование кристалла из оптически изотропного расплава.

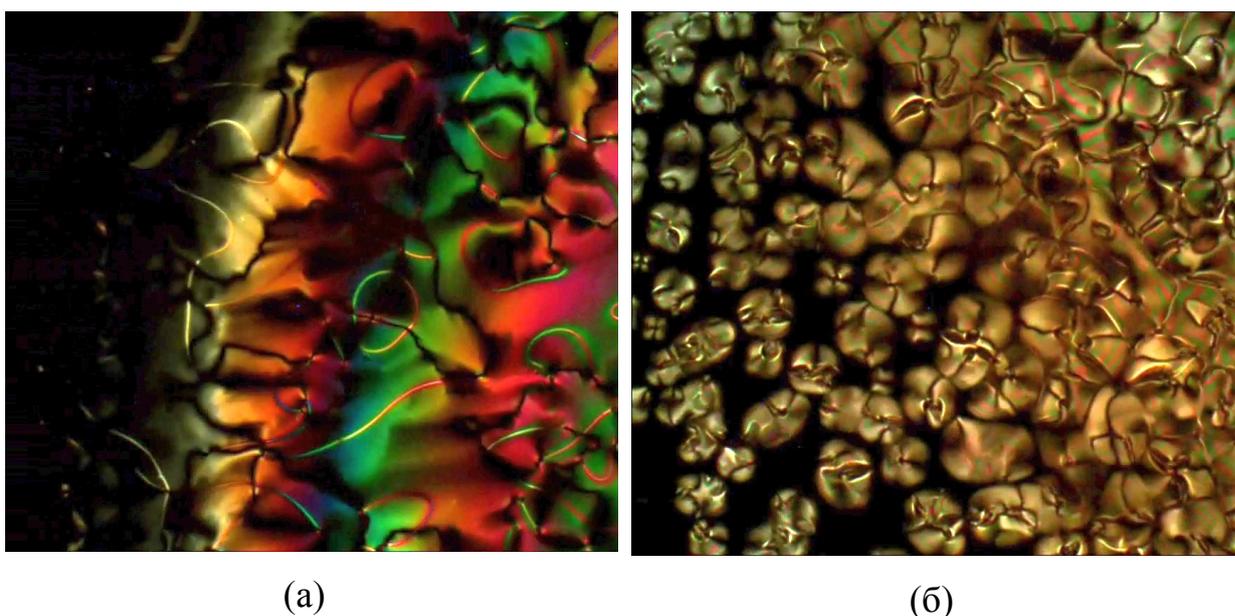


Рисунок 4.2.8: Текстуры 9СВ при нагреве (а) и охлаждении (б). Поляризованный свет, скрещенные поляризаторы. (а) – переход из жидкокристаллической в изотропную фазу, (б) – образование мезофазы из изотропного расплава.

Эти наблюдения можно сопоставить с оптическими проявлениями мезофазы в хорошо изученном жидком кристалле 4-н-нонил-4'-цианбифенил (9СВ) (рисунок 4.2.8). На фотографиях хорошо виден переход из узкой (2-3 градуса) нематической фазы в изотропную фазу (рисунок 4.2.8а) при нагреве,

а также процесс образования мезофазы в изотропно-жидкой фазе (рисунок 4.2.8б) при охлаждении. Видна характерная для нематического жидкого кристалла «шлирен» текстура и сильное изменение двойного лучепреломления при температурном градиенте порядка 1 градуса по полю зрения.

Отсутствие оптической анизотропии у расплава во всем интервале температур можно трактовать различным образом, перечислим эти варианты:

а) в жидкой фазе нет мезоморфного состояния во всем интервале температур;

б) мезофаза есть, но она оптически изотропна[63, 64];

в) мезофаза есть, но имеет очень узкий температурный интервал и она находится вблизи основного фазового перехода кристалл – жидкий расплав.

Оптические наблюдения не подтверждают варианта в), однако были выполнены также и калориметрические наблюдения области перехода кристалл – жидкий расплав, чтобы убедиться в том, что он не имеет каких-либо особенностей.

4.3 Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии.

Калориметрические исследования были выполнены для образца 7-ГАК на кафедре Физики твердого тела СПбГУ с использованием калориметра DSC-111 («Setaram», Франция). Данные калориметрии[62], полученные при различных скоростях нагрева 1, 3 и 5 градусов в минуту, свидетельствуют о том, что наблюдается фазовый переход из изотропной фазы непосредственно в твердую кристаллическую фазу (рисунок 4.3.1). На рисунке присутствует один главный пик, отвечающий переходу изотропная фаза – кристаллическая фаза. Теплота перехода равна 40кДж/моль, что по величине соответствует такому переходу. У фазовых превращений жидких кристаллов теплоты переходов заметно меньше. Например, у 4-н-октил-4'-цианбифенила (8СВ), теплоты переходов таковы: 22кДж/моль для перехода ЖК(смектик А) – кри-

сталлическая фаза, 0.1-0.2 кДж/моль для перехода внутри жидкокристаллической фазы (нематик – смектик А), и 0.7-0.9 кДж/моль для перехода изотропная фаза – нематик.

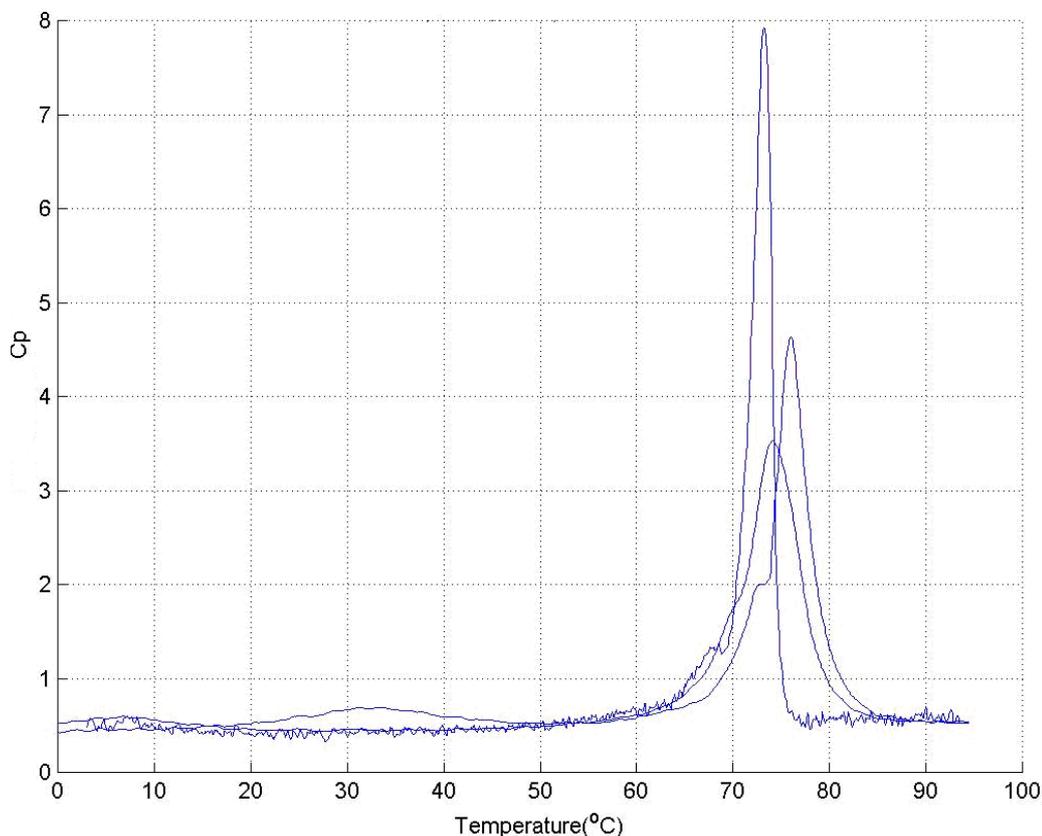


Рисунок 4.3.1: Данные калориметрии для 7-ГАК. Нагрев 1-й (самый низкий пик, 5 град/мин), 2-й (промежуточный по высоте пик, 3 град/мин) и 3-ий (высокий пик, 1 град/мин.) [62].

Сканирование проводилось в трех температурных режимах со скоростью 5, 3 и 1 град/мин с целью нахождения всех возможных пиков, включая пик, ответственный за переход твердая кристаллическая фаза - жидкая фаза и переходов в жидком состоянии, например, жидкокристаллическая фаза – изотропная фаза. Как видно из графика (рисунок 4.3.1) присутствует небольшая «ступенька», что могло бы говорить о фазовом переходе жидкий кристалл – изотропный расплав. Однако эта особенность располагается на графике со стороны твердой фазы, а не со стороны изотропного расплава, поэтому её нельзя отнести к фактам, подтверждающим наличие перехода выше температуры кристаллизации вещества $T_{кр}$.

Для того, чтобы подтвердить или опровергнуть возможность фазового перехода изотропная жидкость – жидкий кристалл, можно воспользоваться методом эффекта Керра. Как уже рассказывалось в настоящей работе ранее (см. раздел 2.2 диссертации), изотропная фаза при температурах, близких к температуре образования жидкокристаллической фазы, обладает физическими свойствами, которые называются предпереходными. Их появление связано с нарастанием ближнего порядка по мере приближения к температуре фазового перехода. Такое поведение характерно для разного типа жидкокристаллических веществ – низкомолекулярных нематических и смектических, для гребнеобразных полимеров, включая хиральные, а также соединений с оптически изотропной мезофазой[65]. Наблюдая и анализируя температурную зависимость постоянной Керра, можно сделать заключение о возможности превращения ближнего порядка изотропного расплава в дальний порядок мезофазы.

4.4 Электрооптика изотропных расплавов сложных эфиров *n*-(*N*-глюкозилиден)аминобензойной кислоты.

Для определения характера фазовых превращений в гомологическом ряду исследуемых сложных эфиров ГАК и ААК были выполнены измерения температурных зависимостей постоянной Керра в изотропных расплавах этих образцов. Измерения проводились компенсационным методом с применением модулятора эллиптической поляризации света[57] (глава 3.1 и 3.2). Длительность прямоугольного электрического импульса варьировалась от 1 до 10 мс при частоте следования от 1 до 2 Гц. Напряжённость электрического поля в ячейке не превышала 1.5×10^3 В/см. Измерения ЭДЛ проводились в максимально доступном интервале температур выше температуры кристаллизации образцов $T_{кр}$ так, чтобы не допустить их термоокислительную деструкцию. Чтобы достичь равновесных термодинамических условий образец

перед каждым измерением термостатировался в течении 15-20 минут. Точность измерения температуры составляла 0.1°C .

На рисунках 4.4.1 - 4.4.7 приведены зависимости индуцированного двулучепреломления от квадрата приложенного электрического напряжения $\Delta n_E(U^2)$ для всех образцов эфиров гомологического ряда ГАК и ААК. Напряжение U связано с напряжённостью электрического поля E через соотношение $E=U/D$, здесь D - величина зазора между электродами в ячейке Керра. Было установлено, что во всех случаях измеряемая Δn_E линейно зависит от U^2 .

Зависимости постоянной Керра от температуры для всех образцов представлены на рисунках 4.4.8-4.4.15 с указанием погрешности эксперимента. В области низких температур измерения были ограничены температурой кристаллизации образцов $T_{кр}$. При максимальных температурах существовала опасность разложения образцов, поэтому измерения в области высоких температур ограничивались по времени. Полученных данных оказалось достаточно для того, чтобы выявить систематическое изменение величины постоянной Керра K от образца к образцу вследствие изменения анизотрии формы молекул при удлинении алифатической цепочки (рисунок 4.4.15). Из графиков также следует, что изотропная фаза гомологов 4-ГАК, 5-ГАК и 6-ГАК способна переохлаждаться.

Для анализа электрооптических свойств изотропной фазы эфиров ГАК воспользуемся подходом, применяемым к жидкокристаллическим соединениям[43]. На рисунке 4.4.16 для образца 7-ГАК экспериментальные данные аппроксимированы отрезком прямой линии в координатах обратная постоянная Керра $1/K$ и температура T . Экстраполяция этой прямой до оси температур (оси X) позволяет определить значение температуры предельного существования изотропной фазы T^* для этого образца, она оказалась равной - 30°C .

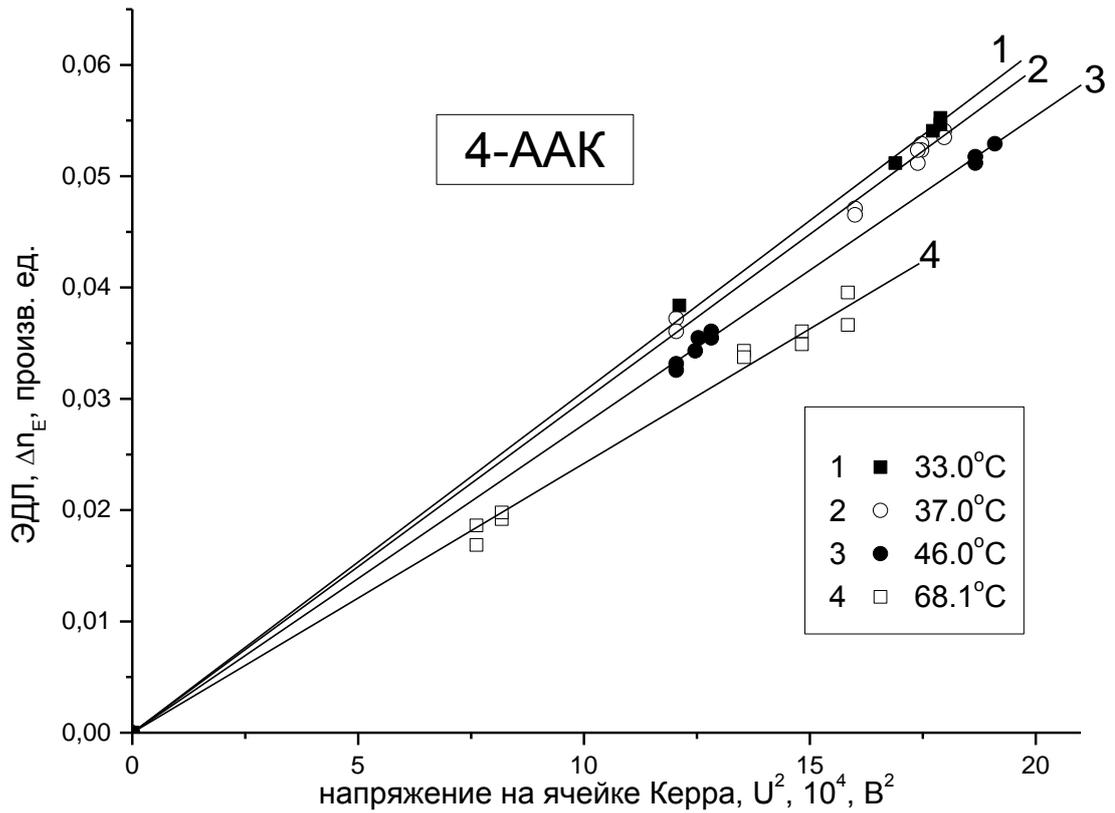


Рисунок 4.4.1: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 33.0^\circ\text{C}$ (1); 37.0°C (2); 46.0°C (3); 68.1°C (4) в изотропной фазе 4-ААК.

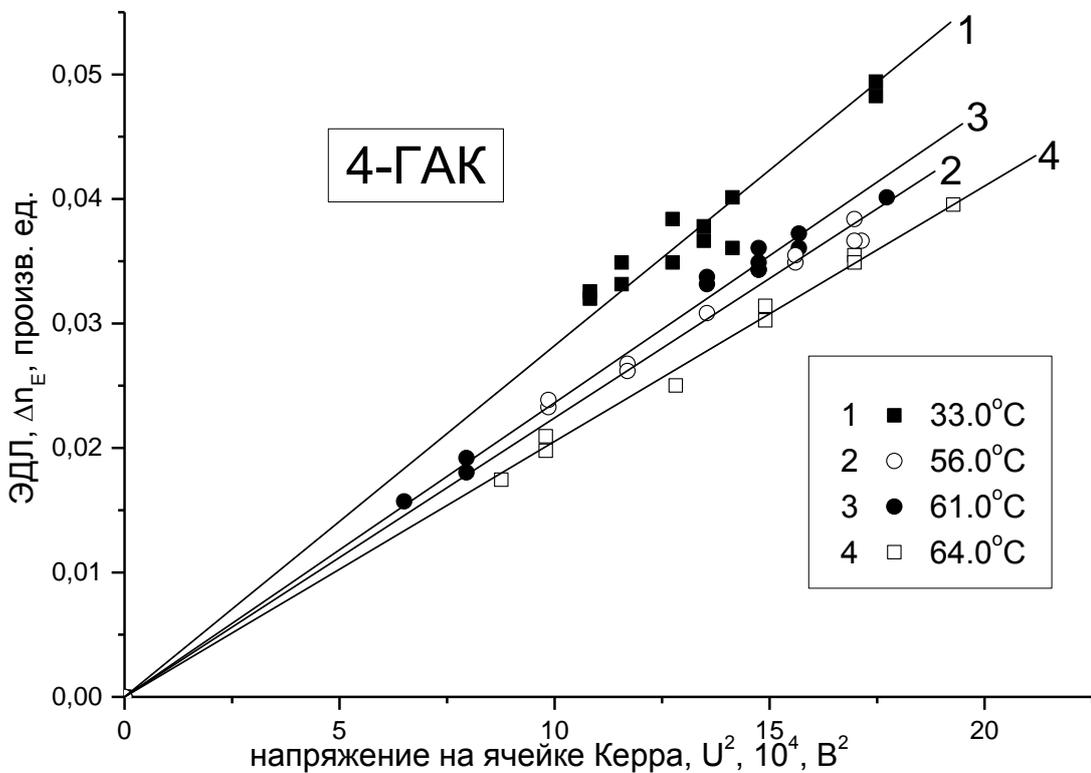


Рисунок 4.4.2: Зависимости ЭДЛ от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 33.0^\circ\text{C}$ (1); 56.0°C (2); 61.0°C (3); 64.0°C (4) в изотропной фазе 4-ГАК.

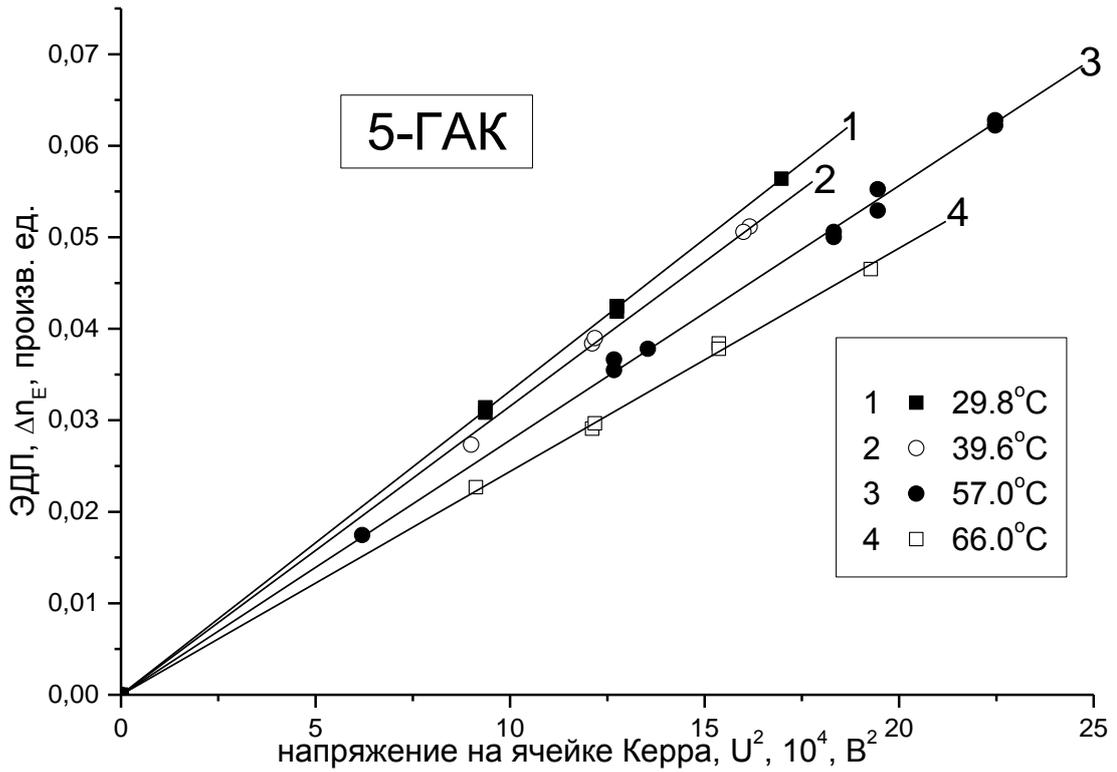


Рисунок 4.4.3: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 29.8^\circ\text{C}$ (1); 39.6°C (2); 57.0°C (3); 66.0°C (4) в изотропной фазе 5-ГАК.

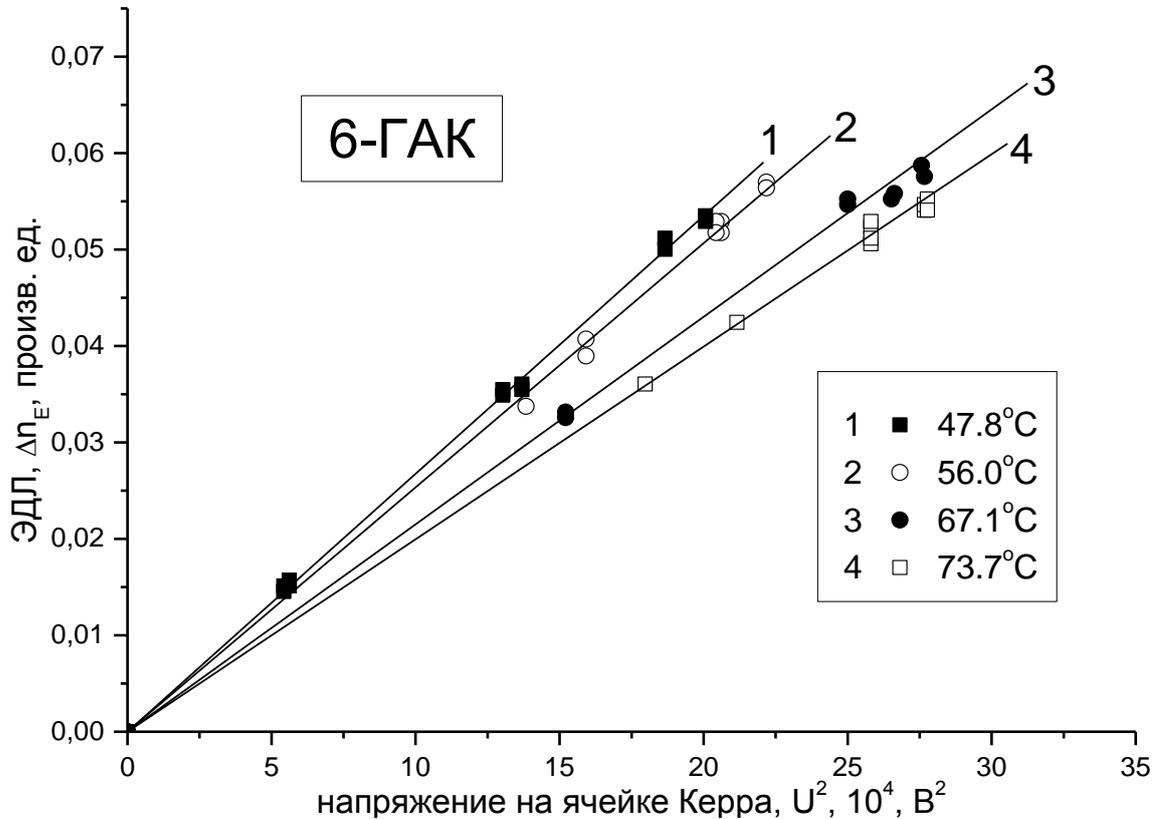


Рисунок 4.4.4: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 47.8^\circ\text{C}$ (1); 56.0°C (2); 67.1°C (3); 73.7°C (4) в изотропной фазе 6-ГАК.

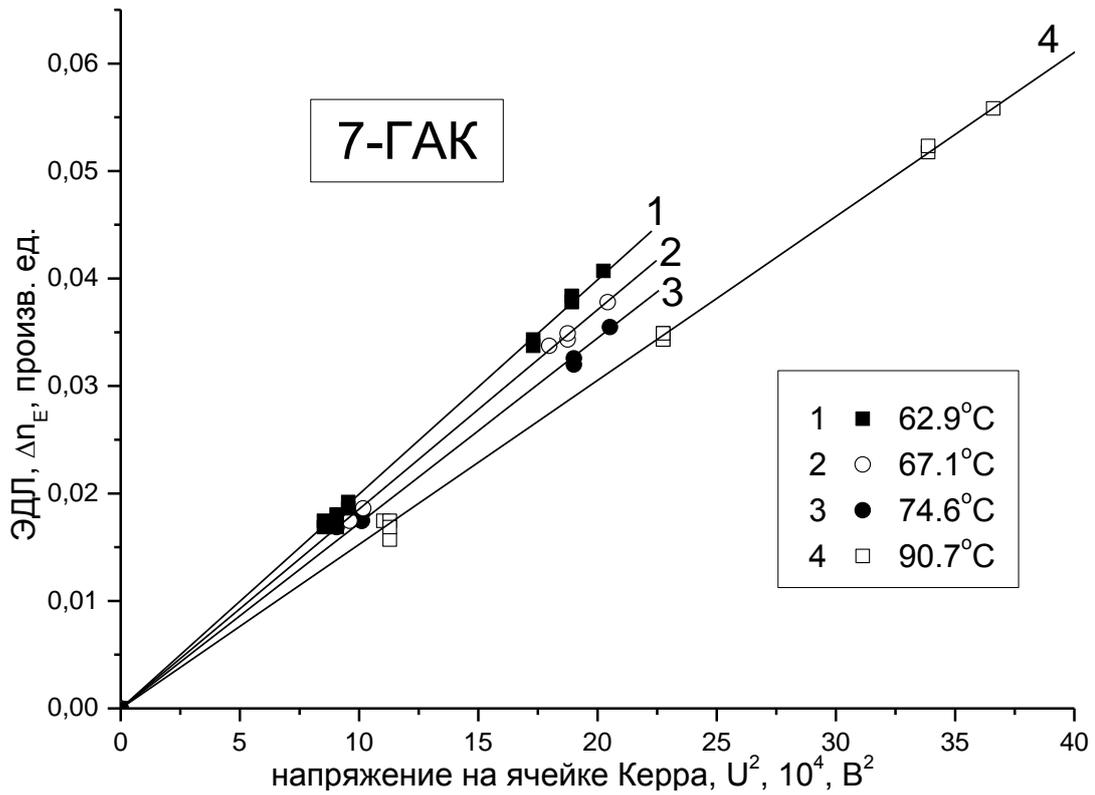


Рисунок 4.4.5: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 62.9^\circ\text{C}$ (1); 67.1°C (2); 74.6°C (3); 90.7°C (4) в изотропной фазе 7-ГАК.

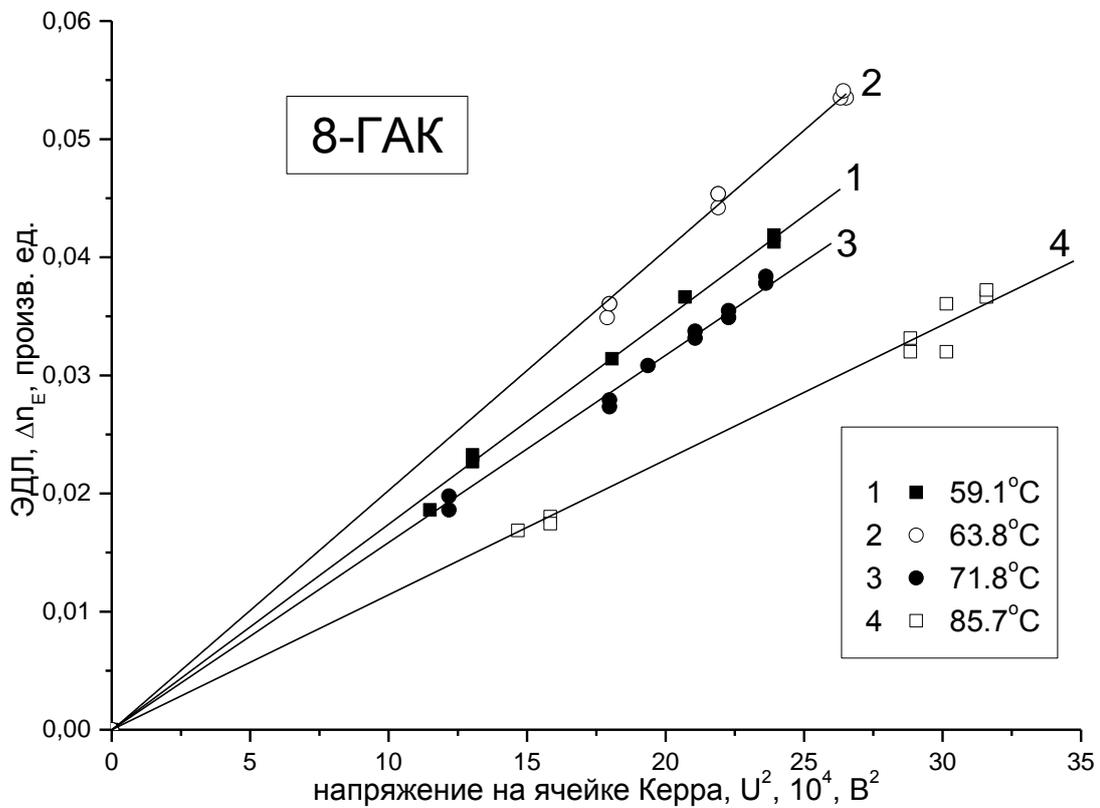


Рисунок 4.4.6: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 59.1^\circ\text{C}$ (1); 63.8°C (2); 71.8°C (3); 85.7°C (4) в изотропной фазе 8-ГАК.

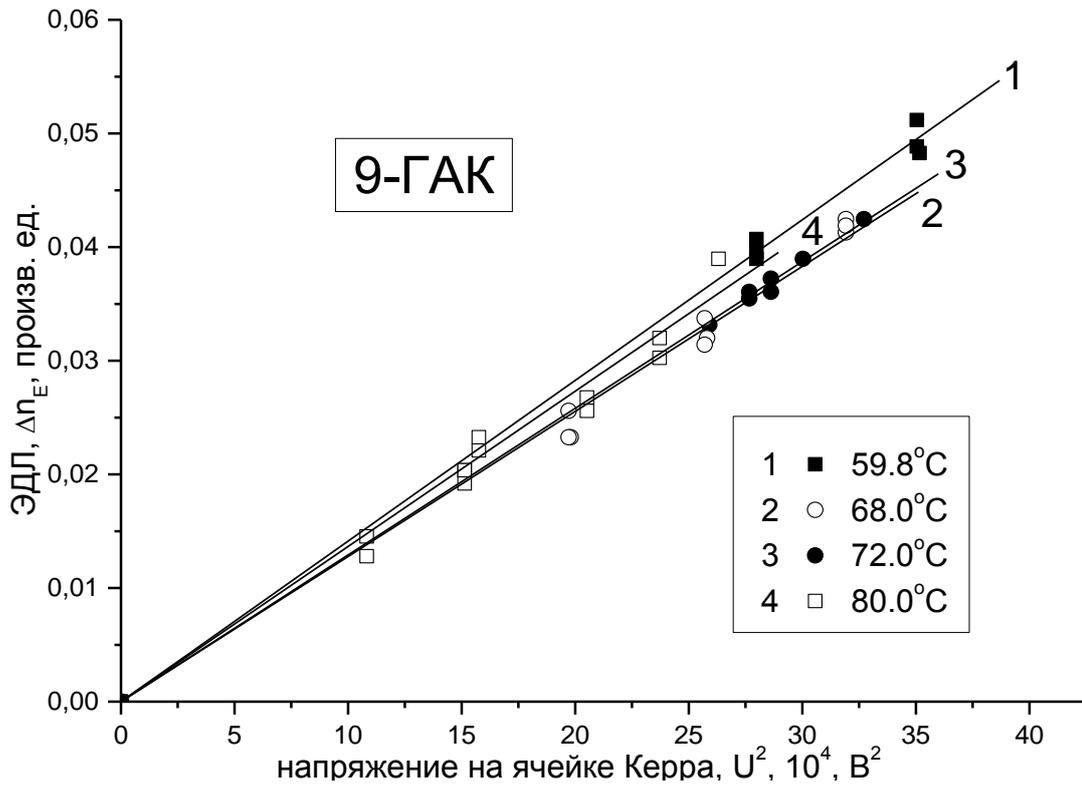


Рисунок 4.4.7: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 59.8^\circ\text{C}$ (1); 68.0°C (2); 72.0°C (3); 80.0°C (4) в изотропной фазе 9-ГАК.

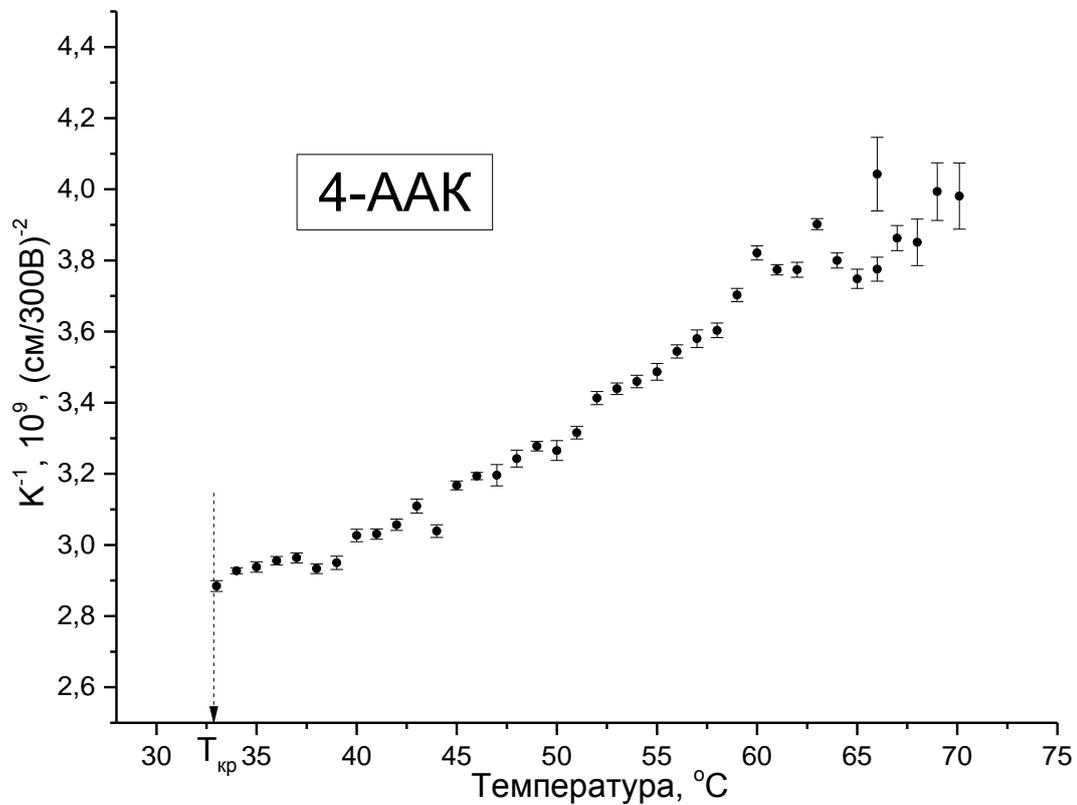


Рисунок 4.4.8: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава эфира 4-ААК с указанием погрешности эксперимента. $T_{\text{кр}} = 33.0^\circ\text{C}$.

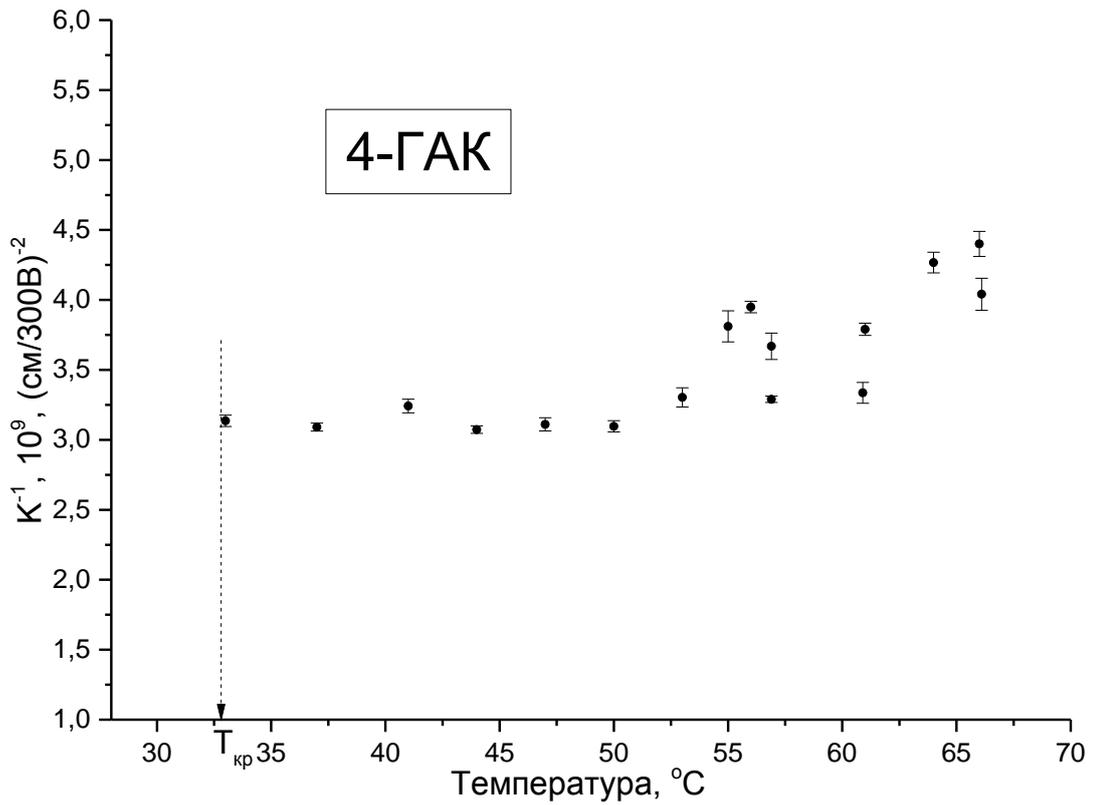


Рисунок 4.4.9: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава эфира 4-ГАК с указанием погрешности эксперимента. $T_{\text{кр}} = 33.0^\circ\text{C}$.

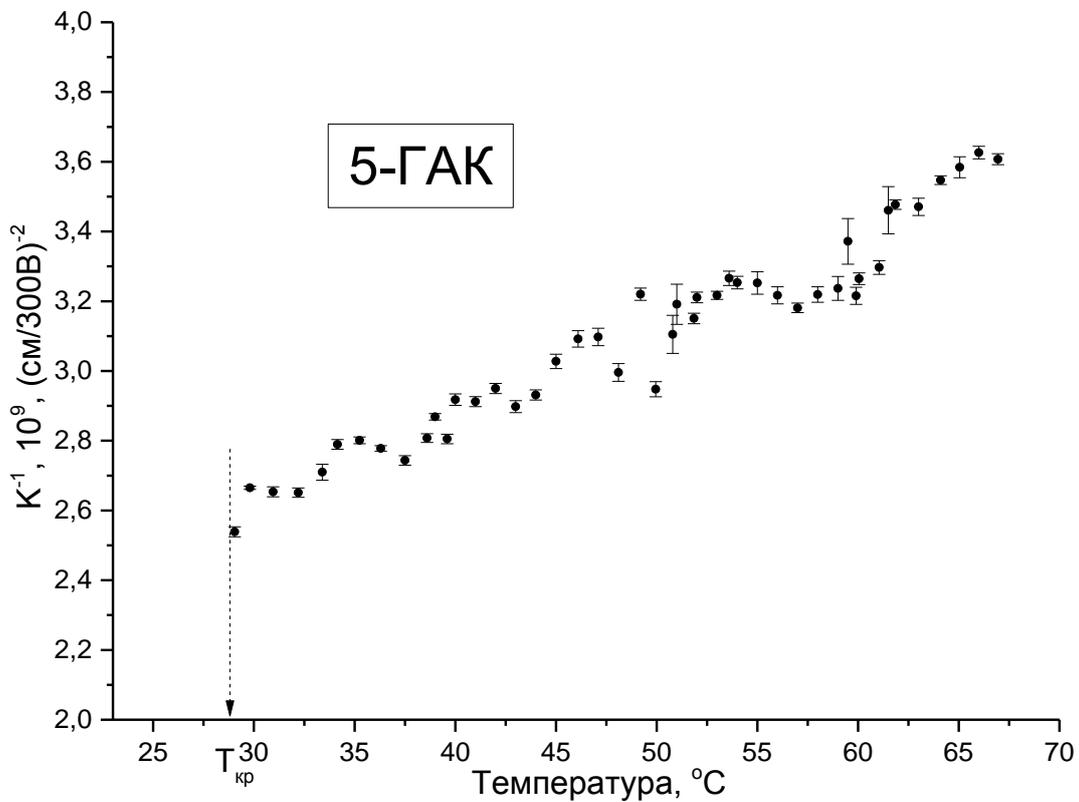


Рисунок 4.4.10: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава эфира 5-ГАК с указанием погрешности эксперимента. $T_{\text{кр}} = 29.0^\circ\text{C}$.

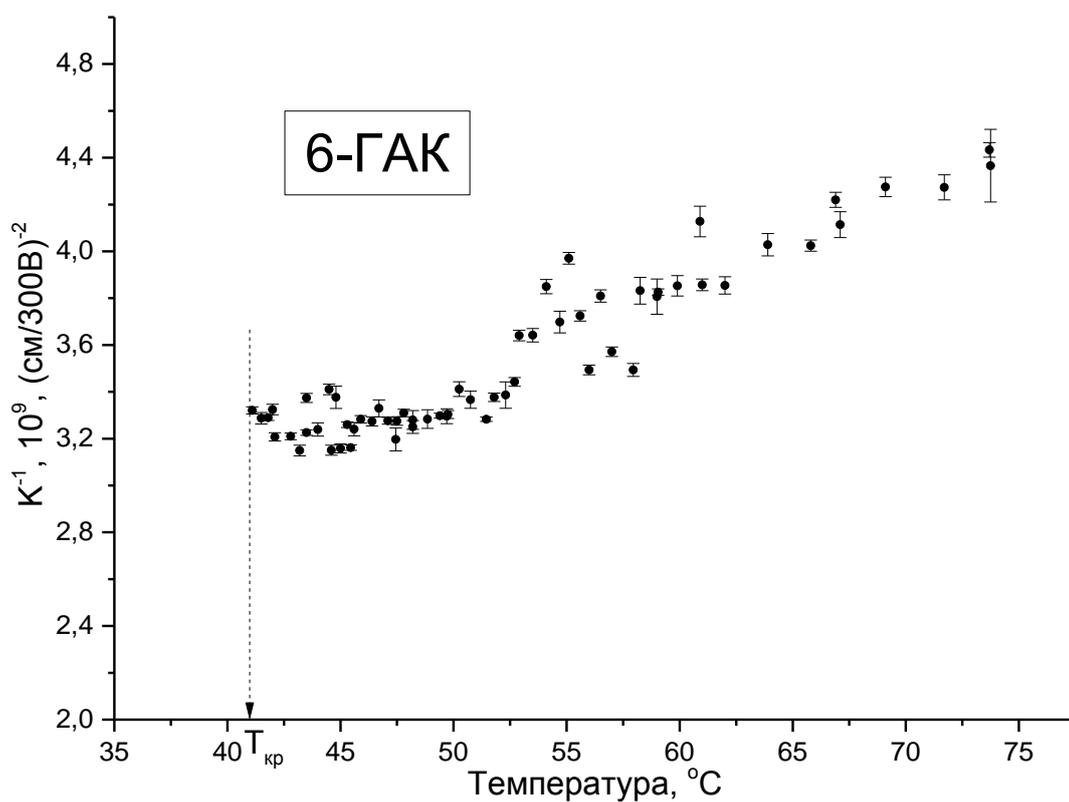


Рисунок 4.4.11: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава эфира 6-ГАК с указанием погрешности эксперимента. $T_{\text{кр}} = 41.0^\circ\text{C}$.

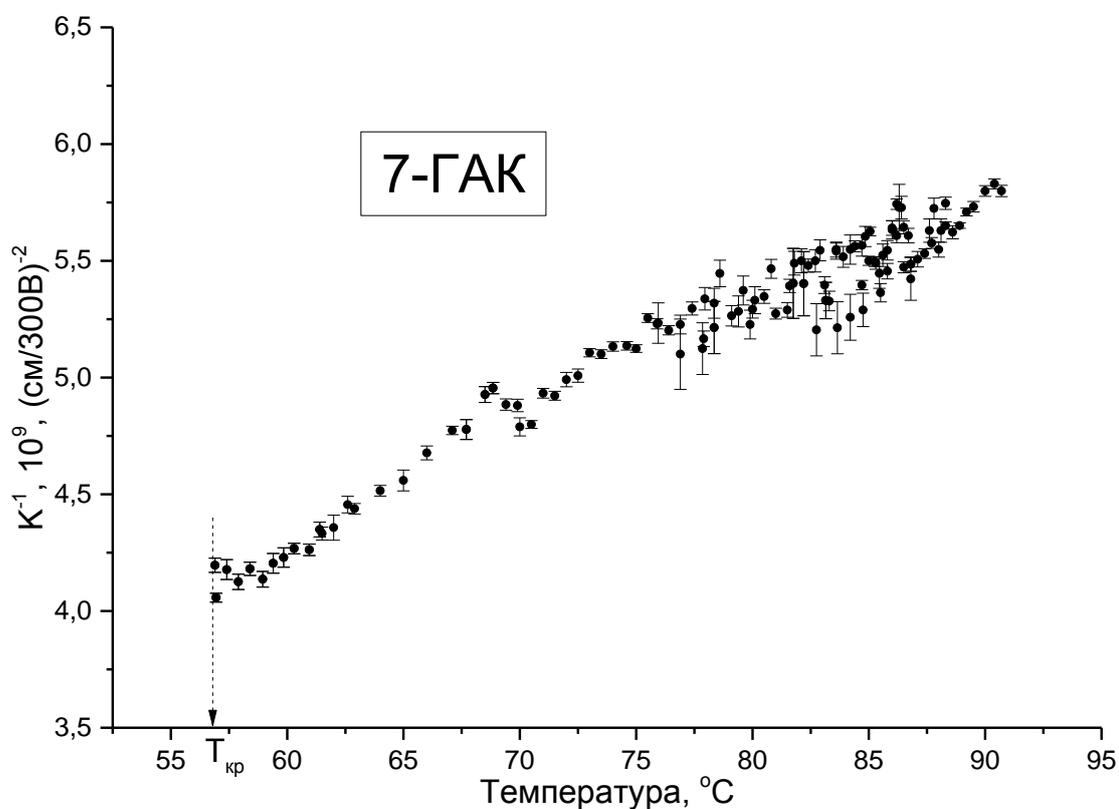


Рисунок 4.4.12: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава эфира 7-ГАК с указанием погрешности эксперимента. $T_{\text{кр}} = 56.0^\circ\text{C}$.

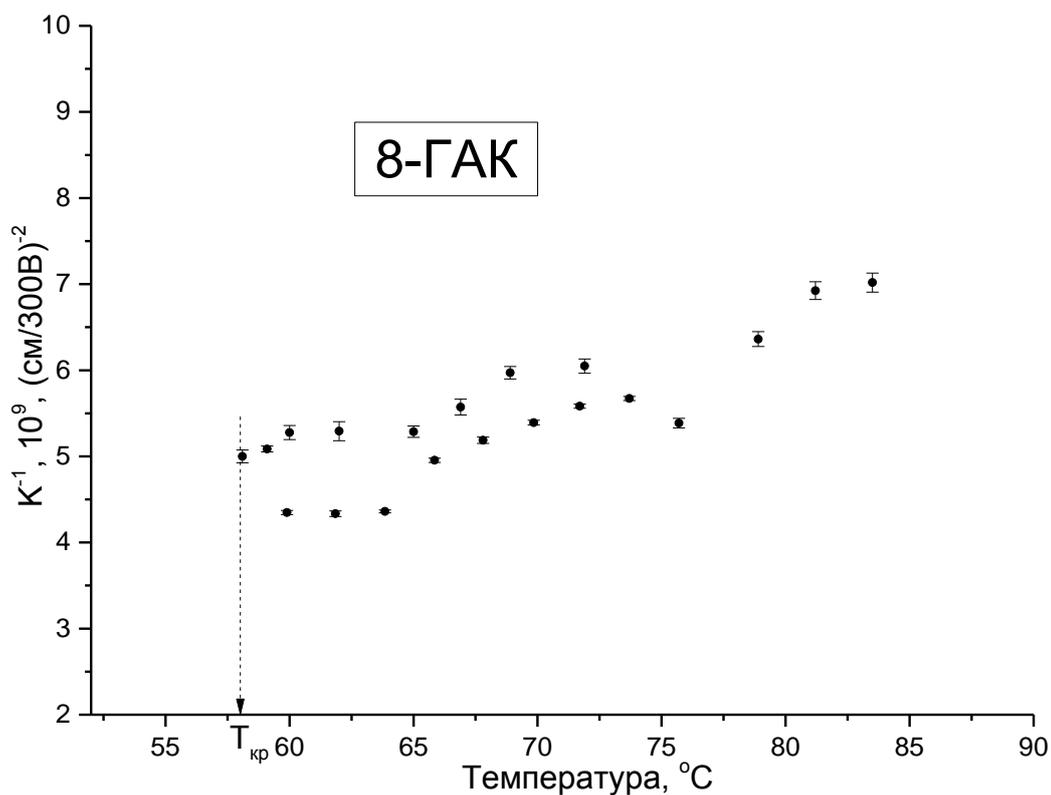


Рисунок 4.4.13: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава эфира 8-ГАК с указанием погрешности эксперимента. $T_{\text{кр}} = 58.0^\circ\text{C}$.

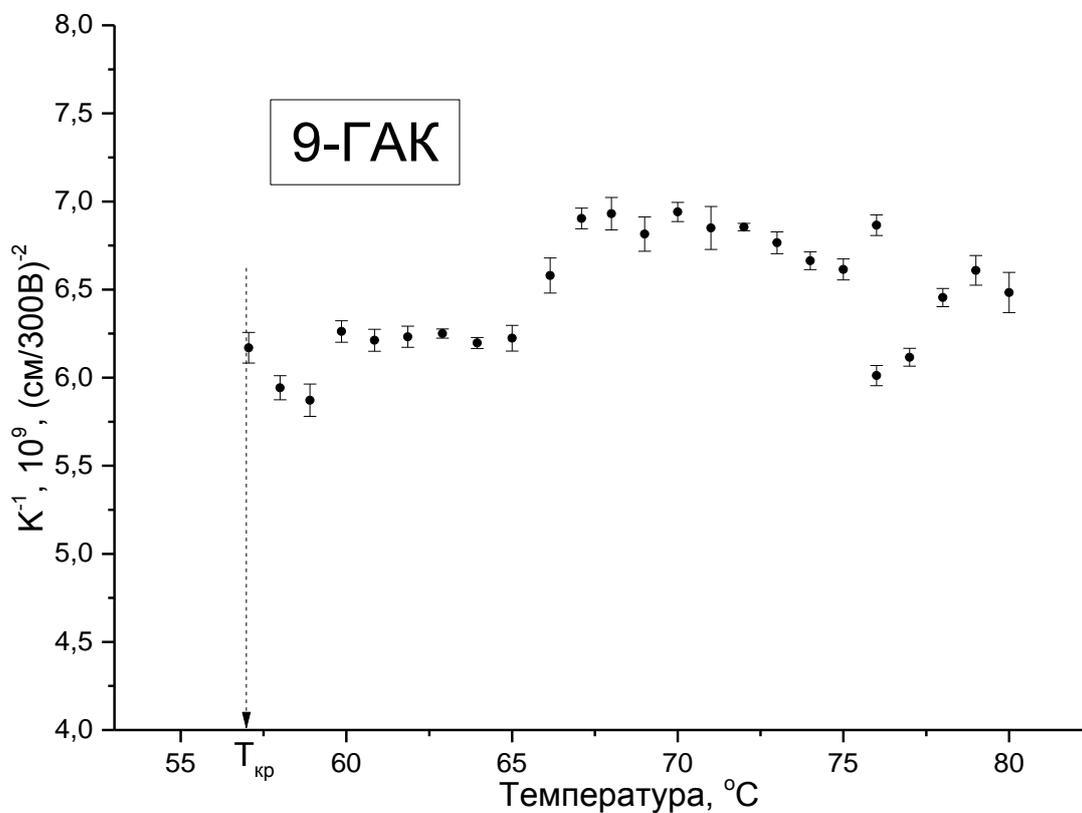


Рисунок 4.4.14: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава эфира 9-ГАК с указанием погрешности эксперимента. $T_{\text{кр}} = 57.0^\circ\text{C}$.

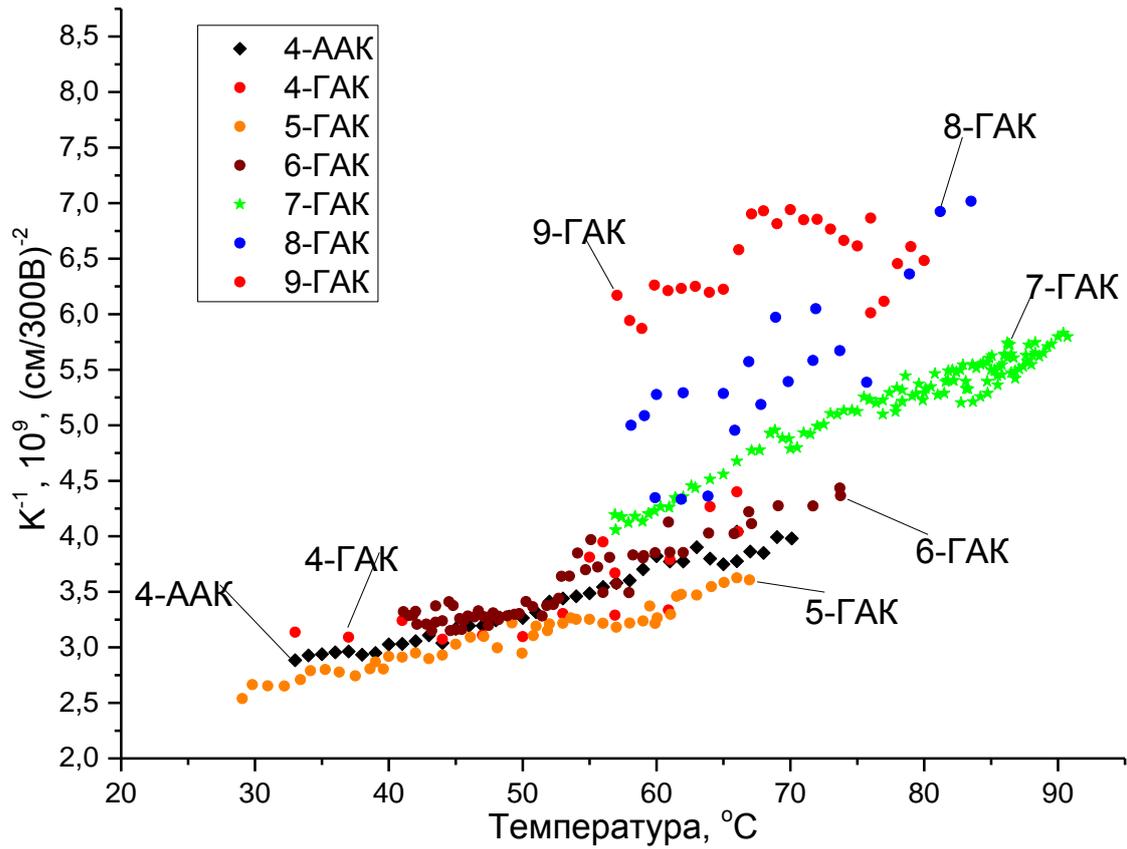


Рисунок 4.4.15: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропных расплавов эфиров ГАК.

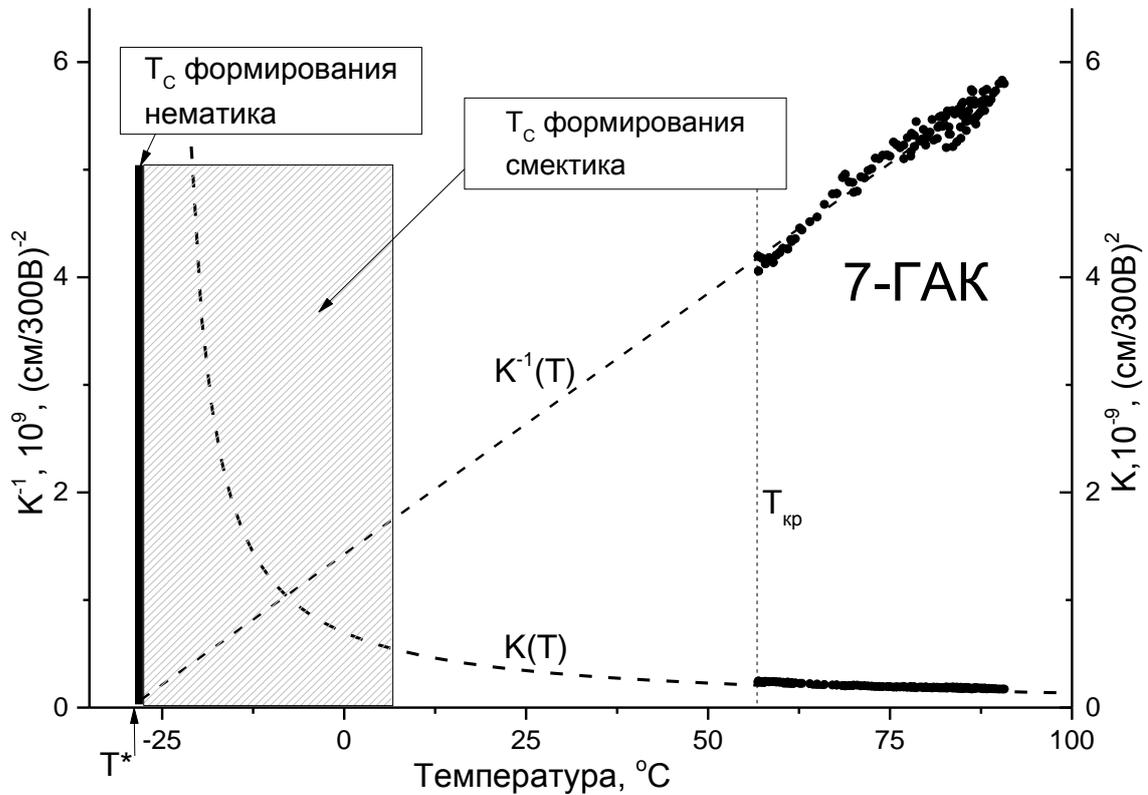


Рисунок 4.4.16: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава эфира 7-ГАК.

Известно, что для типичных нематических жидких кристаллов (рисунок 2.2.2б) значение T^* всегда очень близко к значению температуры формирования ЖК фазы T_C , разница ΔT между ними не превышает $1-2^\circ\text{C}$. Для смектических жидких кристаллов ΔT больше и составляет порядка $2-10^\circ\text{C}$ (рисунок 2.4.1). Только в случае структурно сложных смектиков, таких как КД10 (смектический дендример 4-й генерации), которые образованы большими молекулами, величина ΔT достигает $30-40^\circ\text{C}$ [43]. Следовательно, для 7-ГАК ожидать перехода в анизотропно-жидкую фазу можно ниже 0 градусов, в области отрицательных температур. Между тем, уже при температуре $T_{\text{кр}}=56^\circ\text{C}$ расплав переходит в твердое кристаллическое состояние. Температура перехода $T_{\text{кр}}$ фиксировалась непосредственно в ячейке Керра как температура, при которой образец становился непрозрачным для луча лазера. Наблюдения под микроскопом показывают ниже $T_{\text{кр}}=56^\circ\text{C}$ текстуру, характерную для твердых кристаллов.

Для всех исследованных образцов можно сделать подобное заключение. По-видимому, в образцах ААК и ГАК при уменьшении температуры ближний порядок в изотропной фазе не успевает вырасти настолько, чтобы реализовался переход в упорядоченную жидкую фазу. Это могло бы произойти, если бы удалось охладить изотропный расплав до температур, близких к T^* , однако, как следует из представленных графиков, гораздо раньше, на десятки градусов выше T^* , происходит кристаллизация вещества.

4.5 Выводы раздела 4.

- Методами поляризационной микроскопии и электрического двойного лучепреломления исследованы 6 членов гомологического ряда сложных эфиров *n*-(*N*-глюкозилиден) аминобензойной кислоты и *n*-бутиловый эфир *n*-(*N*-арабинозилиден)аминобензойной кислоты. Уста-

новлено, что их текстуры не обнаруживают признаков жидкокристаллической фазы, а электрооптические свойства этих веществ существенно отличаются от свойств мезогенных веществ. На этом основании можно сделать заключение, что образование жидкокристаллической фазы в исследованных веществах маловероятно.

ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТРОПНЫХ РАСПЛАВОВ ПОЛИСТИРОЛА

Глава посвящена экспериментальному изучению ближнего порядка методом эффекта Керра в изотропных расплавах узко фракционированного полистирола – хорошо известного гибкоцепного полимера с непосредственным присоединением бензольных колец к основной полимерной цепи. В главе описаны результаты исследования равновесных электрооптических свойств четырех фракций полистирола в широком температурном диапазоне выше температуры стеклования. Установлено, что электрооптические свойства расплавов фракций существенно зависят от их молекулярной массы.

Полистирол является неполярным полимером с относительно простой молекулярной структурой. Присутствие в структуре макромолекулы оптически и электрически анизотропных ароматических заместителей (бензольных групп) определяет практически весь электрооптический эффект макромолекулы в его расплаве. Кроме того, электрооптический эффект зависит от ближнего порядка в расположении бензольных групп. В отличие от гребнеобразных жидкокристаллических полимеров, у которых анизотропные боковые группы присоединены посредством спейсеров, дающих боковым группам относительную свободу ориентации, в полистироле бензольные группы связаны непосредственно с основной полимерной цепью. Отсюда можно сделать вывод, что полимерная цепь может влиять на ориентацию бензольных колец и ближний порядок в расплаве полистирола гораздо сильнее, чем в гребнеобразных жидкокристаллических полимерах. Следовательно, эффекты ближнего порядка, в том числе электрооптический эффект, в расплавах полистирола будут подчиняться закономерностям, отличным от тех, которые найдены в расплавах гребнеобразных полимеров.

5.1 Структура и свойства полистирола.

Полистирол - это карбоцепной полимер (рисунок 5.1.1) линейного строения[66]. Он обладает слабой полярностью, что обуславливает его высокие диэлектрические свойства, мало зависящие от температуры и частоты электрического поля. Полистирол – очень хороший диэлектрик, но характеризуется относительно низкой механической прочностью.

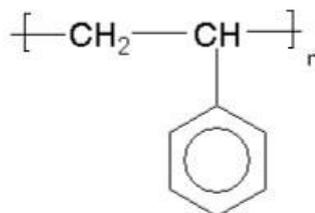


Рисунок 5.1.1: Структурная формула полистирола.

Термическая деструкция полистирола протекает с заметной скоростью при температурах несколько выше 260°C, термоокислительная деструкция начинается около 200°C; процессы сопровождаются выделением мономера, пожелтением и снижением вязкости расплава[67]. Поэтому, для того, чтобы избежать деструкции, мы выполняли измерения примерно до 200°C.

В работе исследованы 4 образца узко фракционированного атактического полистирола, в том числе 1 олигомер и 3 фракции полимера. Полистирольные стандарты были произведены фирмой Tosoh Corporation (Scientific Instrument Division, Япония) методом анионной полимеризации. Ниже приведены характеристики стандартов согласно их паспортам.

1) Аморфный олигомер стирола [TSK Standard Polystyrene A-500 (Batch TS-208)] со степенью полимеризации $P_w=4$, $M_w=504$, $M_w/M_n=1.14$. При комнатной температуре – прозрачная жидкость. Температура стеклования $T_g = -10^\circ\text{C}$.

2) Полимер стирола [TSK Standard Polystyrene A-2500 (Batch TS-502)] с молекулярной массой $M_w=2.63 \times 10^3$, $M_w/M_n=1.05$. Твердое вещество при комнатной температуре. Температура стеклования $T_g = 78^\circ\text{C}$.

3) Полимер стирола с молекулярной массой $M_w=4.65 \times 10^3$ [Standard Polystyrene], коэффициент полидисперсности $M_w/M_n=1.06$. Температура стеклования $T_g = 108^\circ\text{C}$.

4) Полимер стирола с молекулярной массой $M_w=9.1 \times 10^3$ [TSK Standard Polystyrene F-1 (Batch TS-203)] и коэффициентом полидисперсности $M_w/M_n \approx 1.02$. Температура стеклования $T_g = 110^\circ\text{C}$.

5.2 Изучение электрооптических свойств полистирола.

Измерения температурной зависимости электрического двулучепреломления проводились высокочувствительным компенсационным методом с применением модулятора эллиптической поляризации света[57]. Длительность прямоугольного электрического импульса варьировалась от 1 до 100 мс, а частота следования импульсов менялась 0,1Гц до 1Гц. Напряжённость электрического поля не превышала $2.5 \times 10^3 \text{В/см}$. Перед каждым измерением при заданной температуре производилось предварительное термостатирование образца в течении 20 и более минут; точность измерения температуры составляла 0.1°C .

На рисунках 5.2.1-5.2.4 представлены зависимости индуцированного двулучепреломления от квадрата приложенного электрического напряжения $\Delta n_E(U^2)$ для четырёх фракций полистирола с молекулярными массами $M_w = 504$, $M_w = 2630$, $M_w = 4650$ и $M_w = 9100$. Здесь U связано с напряжённостью прикладываемого электрического поля E через размер D - зазор между электродами в ячейке Керра: $E=U/D$.

Было установлено, что во всём температурном диапазоне измеряемая Δn_E линейно зависела от U^2 , что подтверждает выполнение закона Керра для измерений в расплавах всех фракций. Таким образом, это позволило экспериментально определить постоянную Керра K для каждой температуры из угла наклона зависимости $\Delta n_E(U^2)$ для всех фракций.

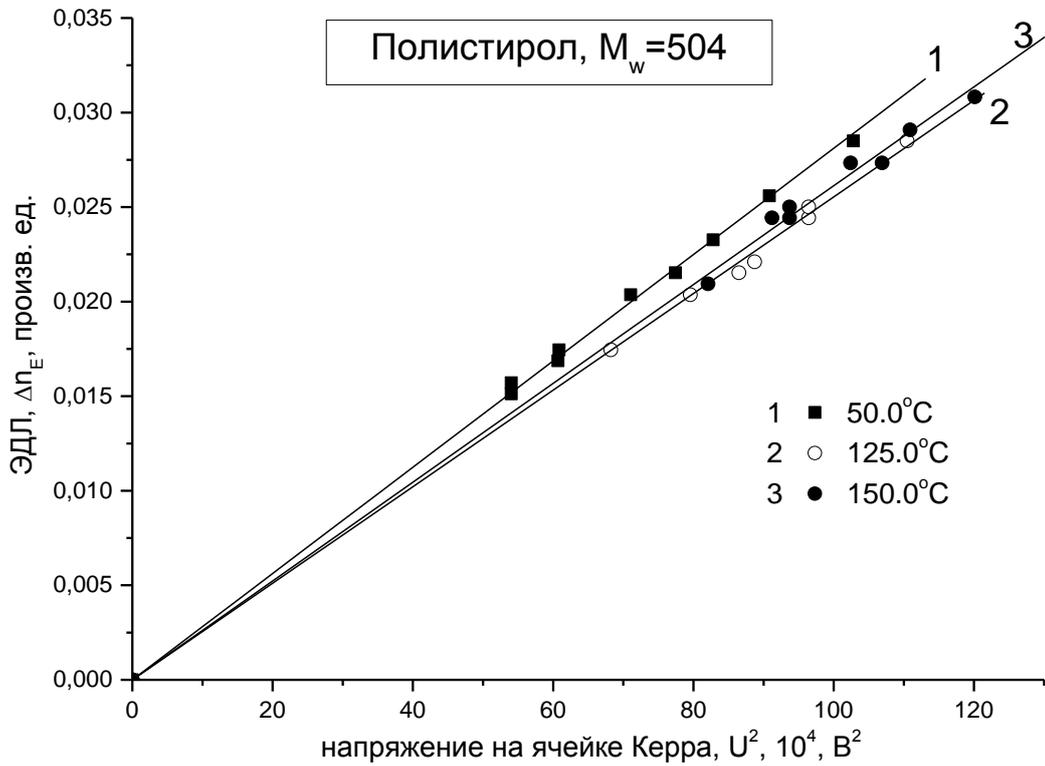


Рисунок 5.2.1: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 полученные при температурах $T = 50.0^\circ\text{C}$ (1); 125.0°C (2); 150.0°C (3) для расплава полистирола с $M_w = 504$.

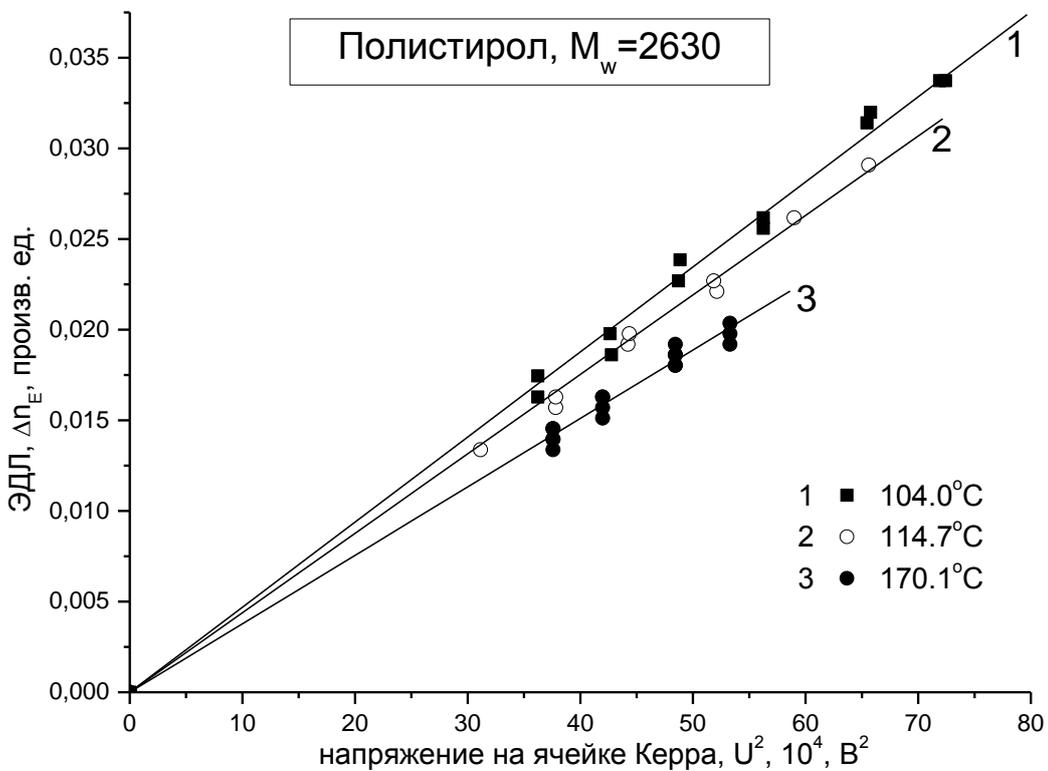


Рисунок 5.2.2: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 полученные при температурах $T = 104.0^\circ\text{C}$ (1); 114.7°C (2); 170.1°C (3) для расплава полистирола с $M_w = 2630$.

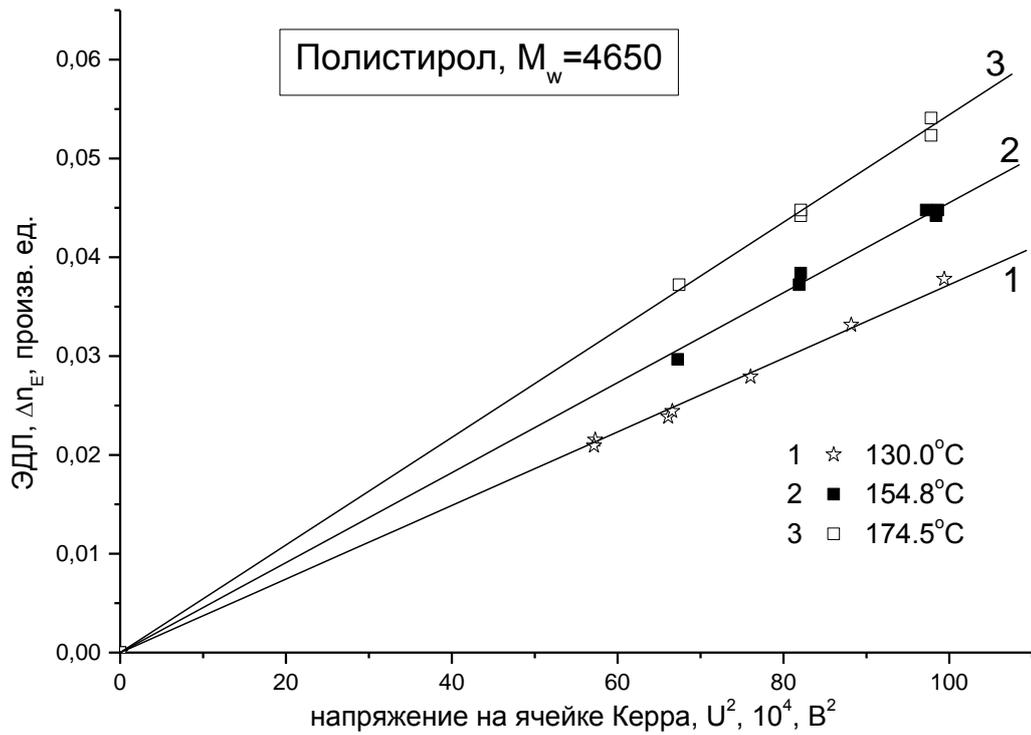


Рисунок 5.2.3: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 полученные при температурах $T = 130.0^\circ\text{C}$ (1); 154.8°C (2); 174.5°C (3) для расплава полистирола с $M_w = 4650$.

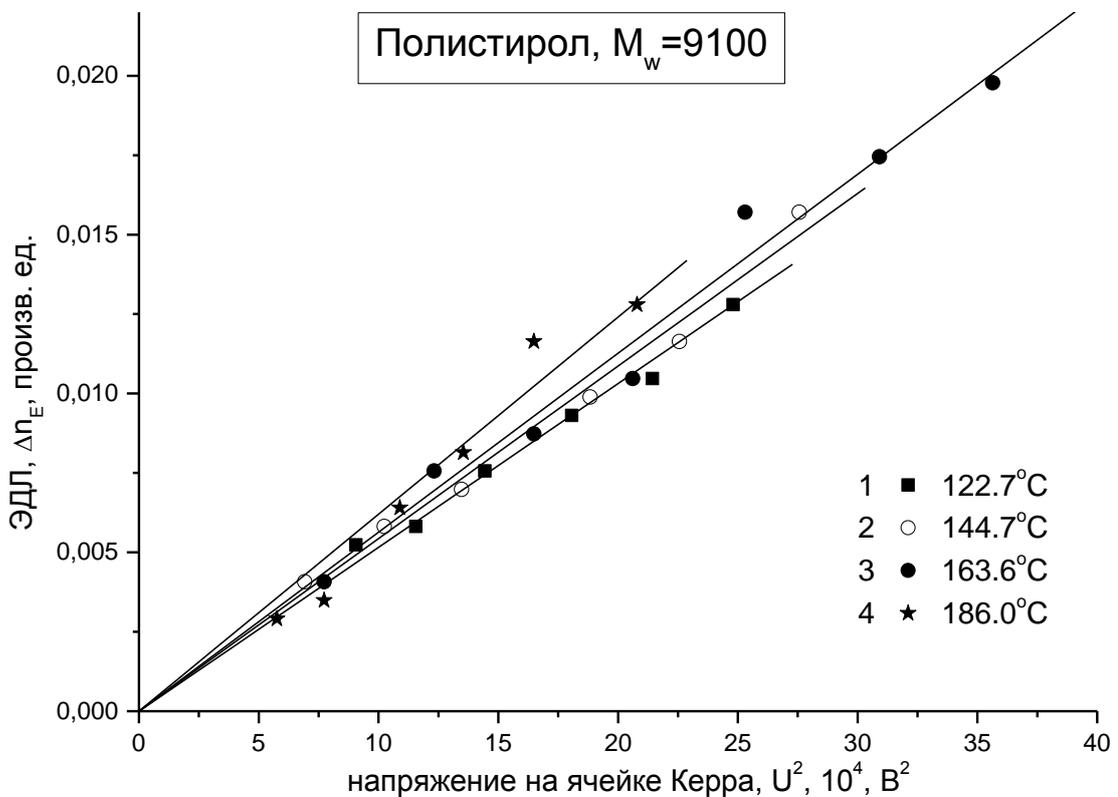


Рисунок 5.2.4: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 полученные при температурах $T = 122.7^\circ\text{C}$ (1); 144.7°C (2); 163.6°C (3); 186.0°C (3) в расплаве полистирола с $M_w = 9100$.

Были получены зависимости равновесной постоянной Керра K от температуры для олигомера с $M_w = 504$ и трех полимеров с $M_w = 2630$, $M_w = 4650$, $M_w = 9100$ во всём доступном для измерений интервале температур. Измерения в области низких температур для всех образцов были ограничены температурой стеклования T_g . Стеклование фиксировалось по резкому падению величины постоянной Керра K , которое обусловлено замораживанием молекулярной подвижности, непосредственно в эксперименте при измерении ЭДЛ (рисунок 5.4.6). Со стороны высоких температур измерения были ограничены температурами в 190-200°C; при более высоких температурах создавались условия для термоокислительной деструкции полистирола. Поскольку применялась открытая конструкция ячейки Керра, то при максимальных значениях температур возникала возможность испарения олигомера, а для полимера существовала опасность разложения, поэтому измерения при температурах близких к 200°C были ограничены по времени. В результате были получены температурные зависимости равновесной постоянной Керра K для олигомера в интервале порядка 180°C, и в интервалах 80-120°C для полимерных образцов. Температурная зависимость постоянной Керра $K(T)$ для всех фракций оказалась разной.

5.3 О влиянии температурной зависимости плотности расплава на экспериментальную зависимость постоянной Керра $K(T)$. Погрешность измерения постоянной Керра.

Величина электрооптической константы K прямо пропорциональна числу молекул в единице объема расплава, т.е. пропорциональна его плотности. Очевидно, что этот фактор следует иметь в виду, исследуя свойства расплава в интервале температур порядка 200 градусов. Для анализа возможного влияния изменения плотности полистирола с температурой, нами была рас-

считана удельная постоянная Керра K_p , которая учитывает изменение плотности и определяется соотношением:

$$K_p = \frac{\Delta n_E}{\rho E^2} \quad (5.3.1)$$

где ρ - плотность исследуемой жидкости (расплава).

Плотность ρ для определения удельной постоянной Керра K_p была найдена по эмпирическим формулам (таблица 5.3.1 и 5.3.2), взятым из справочной литературы [68]. В справочниках содержатся данные по изменению плотности и коэффициентов теплового расширения с изменением температуры для аморфных полимеров при атмосферном давлении как выше температуры стеклования T_g (таблица 5.3.1), так и ниже температуры стеклования T_g (таблица 5.3.2). В таблицах в столбце «температурный диапазон» указаны температурные границы, в которых возможен расчет. По данным таблиц 5.3.1 и 5.3.2 были построены температурные зависимости плотности полистирола (рисунок 5.3.1).

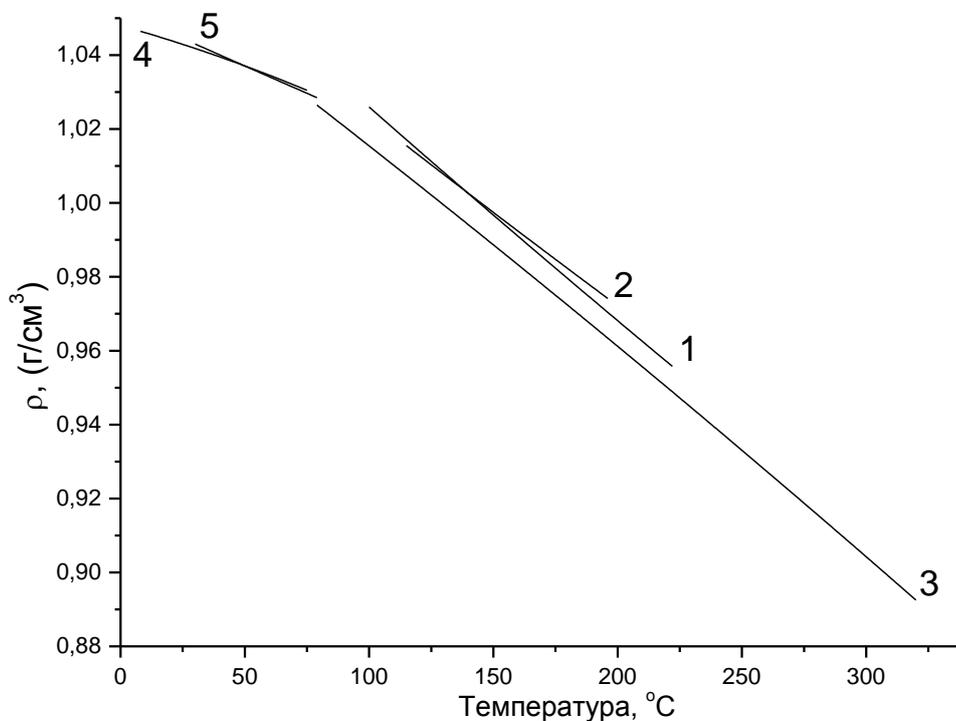


Рисунок 5.3.1: Температурные зависимости плотности полистирола в массе от температуры T , определённые по эмпирическим формулам из таблиц 5.3.1 и 5.3.2 [68].

Таблица 5.3.1: Формулы для расчета плотности полистирола при атмосферном давлении выше температуры стеклования T_g [68].

№	$\rho, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}, (t, ^\circ\text{C})$	Температурный диапазон, $^\circ\text{C}$
1	$1.0865 - 6.19 \times 10^{-4}t + 0.136 \times 10^{-6}t^2$	100-222
2	$1.077 - 5.49 \times 10^{-4}t + 0.124 \times 10^{-6}t^2$	115-196
3	$1.067 - 5.02 \times 10^{-4}t - 0.135 \times 10^{-6}t^2$	79-320

Таблица 5.3.2: Формулы для расчета плотности полистирола при атмосферном давлении ниже температуры стеклования T_g [68].

№	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\rho, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}, (t, ^\circ\text{C})$	Температурный диапазон, $^\circ\text{C}$
4	92	$1.048 - 1.88 \times 10^{-4}t - 0.608 \times 10^{-6}t^2$	8-75
5	79	$1.052 \exp(-2.86 \times 10^{-4}t)$	30-79

Из графика видно, что изменение плотности происходит практически монотонно во всём температурном интервале (рисунок 5.3.1) и достигает величины порядка 0.15 г/см^3 , следовательно, относительное систематическое изменение постоянной Керра K , обусловленное этим фактором, может составлять примерно 15-20%. На рисунке 5.4.1 и 5.4.2 показаны температурные зависимости $K(T)$ и $K_p(T)$ для олигомера ($M_w = 504$) и полимера массой $M_w = 2630$ в виде темных и светлых точек соответственно. Из графиков ясно, что учёт изменения плотности с температурой не меняет принципиально вид температурной зависимости равновесной постоянной Керра.

Погрешность при измерениях зависимостей индуцированного двулучепреломления от квадрата напряжения (рисунок 5.2.1-5.2.4) $\Delta n_E(U^2)$ была рассчитана с использованием стандартной опции (Linear Fit) в программе Origin 7.5. Разброс точек на экспериментальных прямых оценивался методом

линейной аппроксимации (метод наименьших квадратов), относительная погрешность составляла величину порядка 1-10%.

5.4 Обсуждение полученных результатов.

Зависимость постоянной Керра $K(T)$ с учетом погрешности эксперимента для олигомера $M_w = 504$ приведена на рисунке 5.4.3. Видно, что температурные вариации величины K существенно превышают погрешность измерений. Возрастание постоянной Керра в диапазоне температур от 20 до 100°C для олигомера качественно согласуется с зависимостью вида $K \sim 1/T$, которая заложена в известном выражении Ланжевена – Борна для постоянной Керра (2.2.3). Молекула олигомера имеет массу $M_w = 504$, состоит из 5 мономерных звеньев, а значит находится в конформации гибкой палочки. Величина постоянной Керра олигомера сопоставима с величиной K , определённой в разбавленных растворах [69] (рисунок 5.4.6). Среднее удельное значение постоянной Керра для расплава равно $(3.1 \pm 0.4) \times 10^{-12} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300\text{В})^{-2}$. Несколько большую величину порядка $4 \times 10^{-12} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300\text{В})^{-2}$ имеет удельная постоянная Керра в растворах мономера – стирола и растворах фракций полистирола с массами от 4000 до 5×10^6 [69]. Сама константа невелика, поскольку у мономерного звена полистирола дипольный момент отсутствует, $\mu=0$. Вследствие этого электрооптический эффект определяется первым слагаемым в скобках выражения (2.2.14), т.е. анизотропией поляризуемости. Именно благодаря анизотропии поляризуемости происходит ориентация мономерного звена гибкоцепной молекулы во внешнем поле вследствие возникновения индуцированного дипольного момента.

Та же температурная зависимость вида $K \sim 1/T$ найдена для полимера с молекулярной массой $M_w = 2630$ в более широком диапазоне температур - от 105°C до 200°C (рисунок 5.4.2). Молекула этого полимера состоит уже из 26

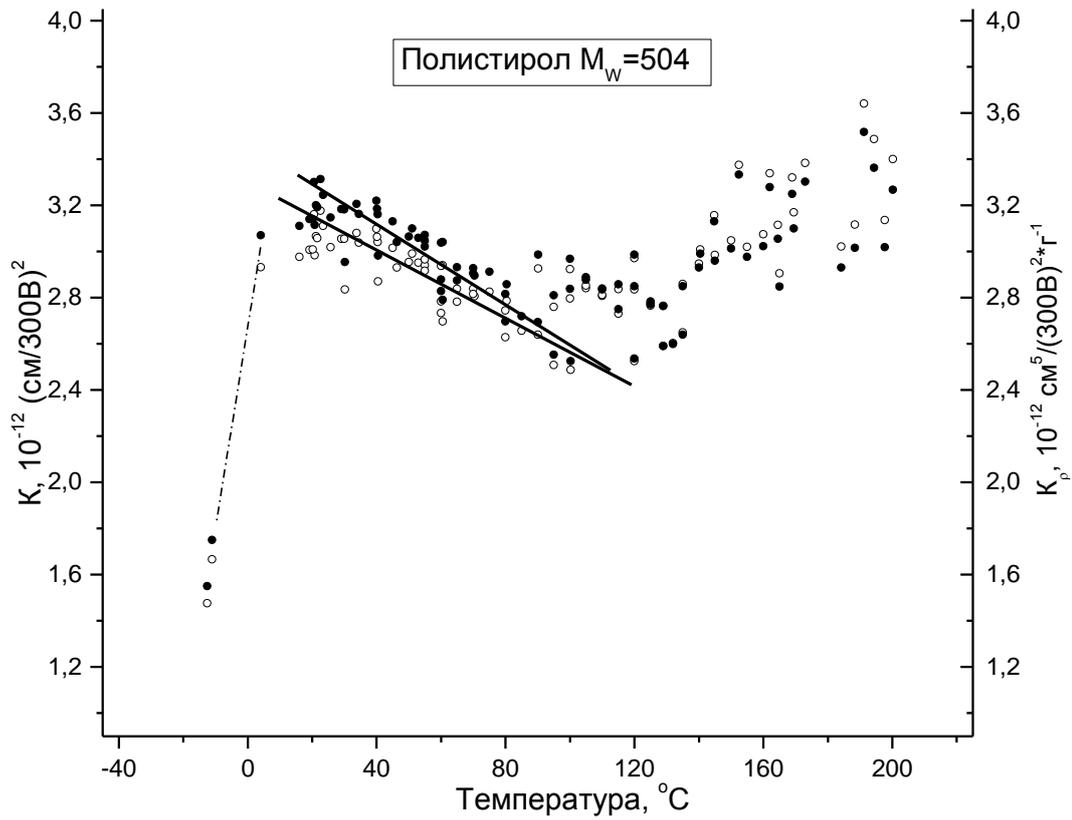


Рисунок 5.4.1: Зависимости константы Керра $K(T)$ (черные точки) и $K_p(T)$ (светлые точки) для образца олигомера $M_w = 504$.

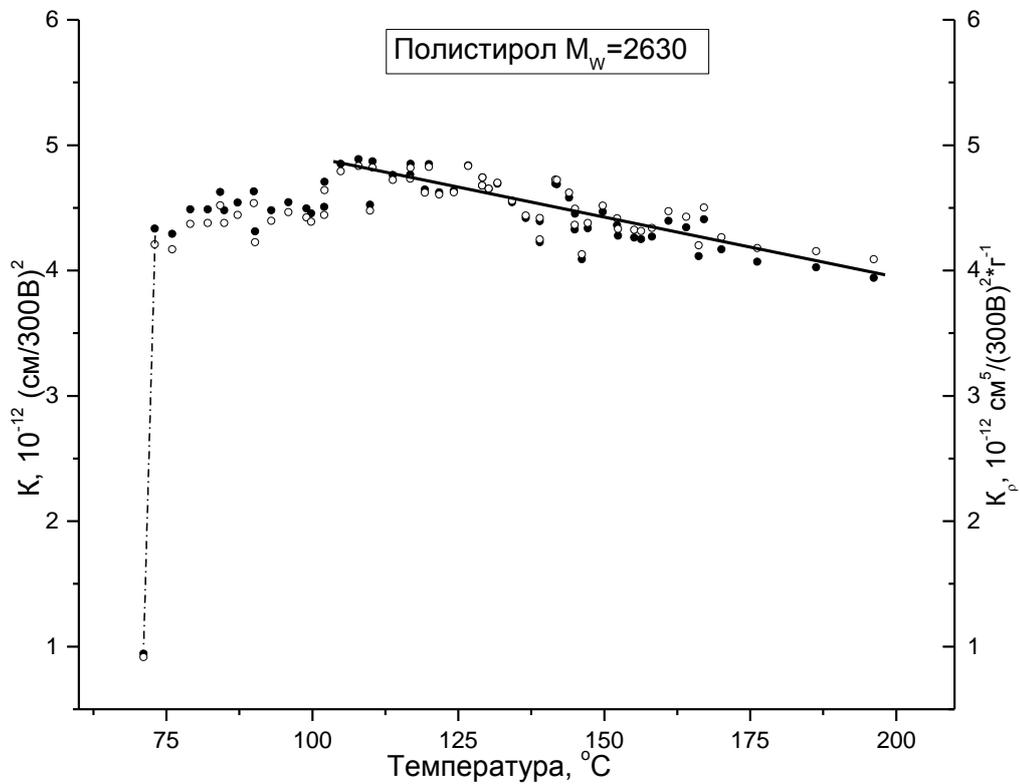


Рисунок 5.4.2: Зависимости константы Керра $K(T)$ (черные точки) и $K_p(T)$ (светлые точки) для образца $M_w = 2630$.

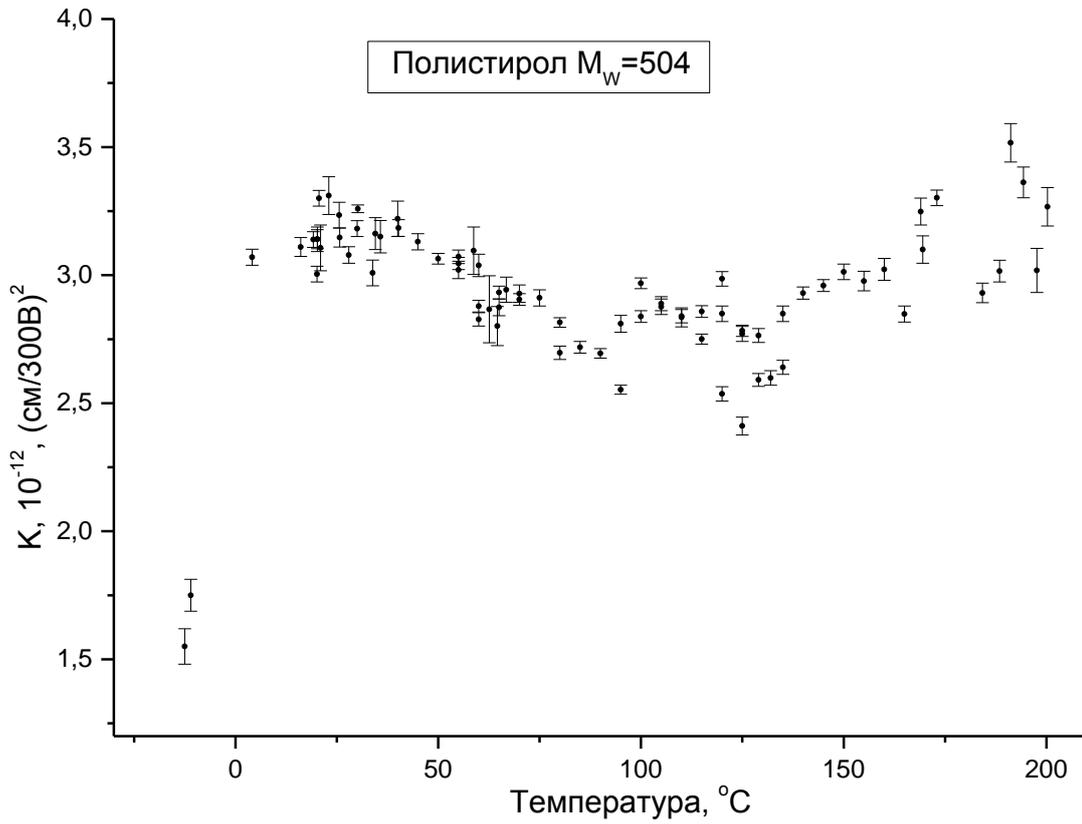


Рисунок 5.4.3: Зависимости константы Керра $K(T)$ для образца $M_w = 504$ с указанием погрешности эксперимента.

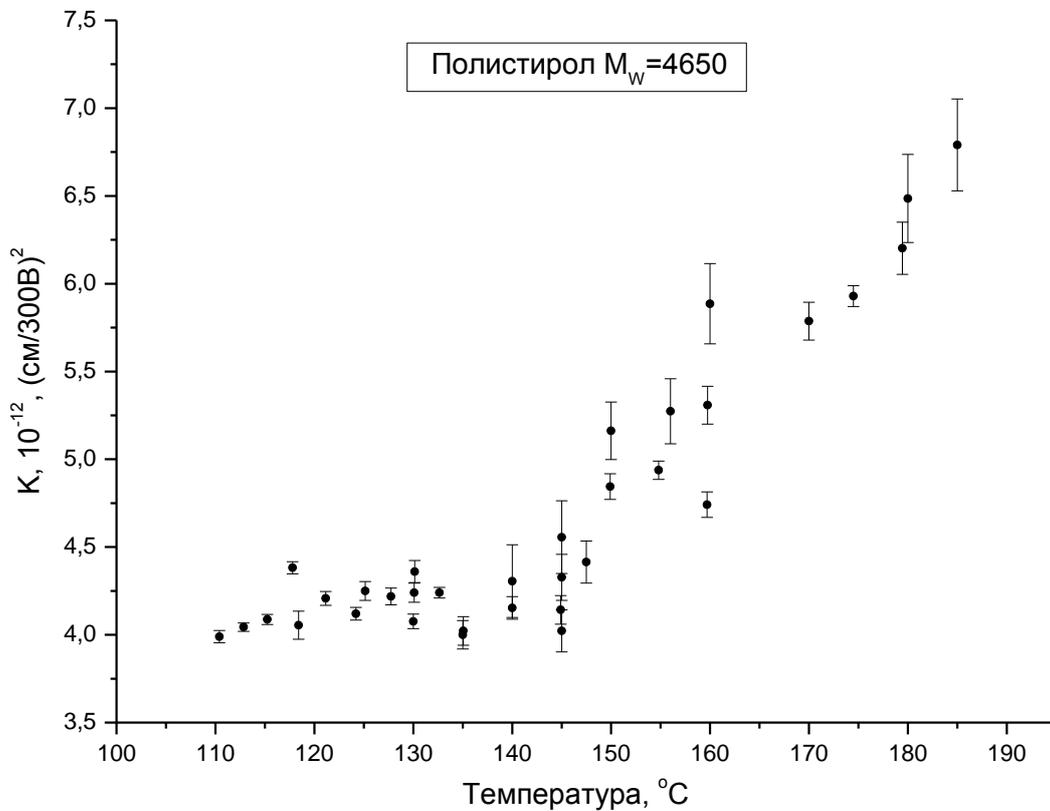


Рисунок 5.4.4: Зависимости константы Керра $K(T)$ для образца $M_w = 4650$ с указанием погрешности эксперимента.

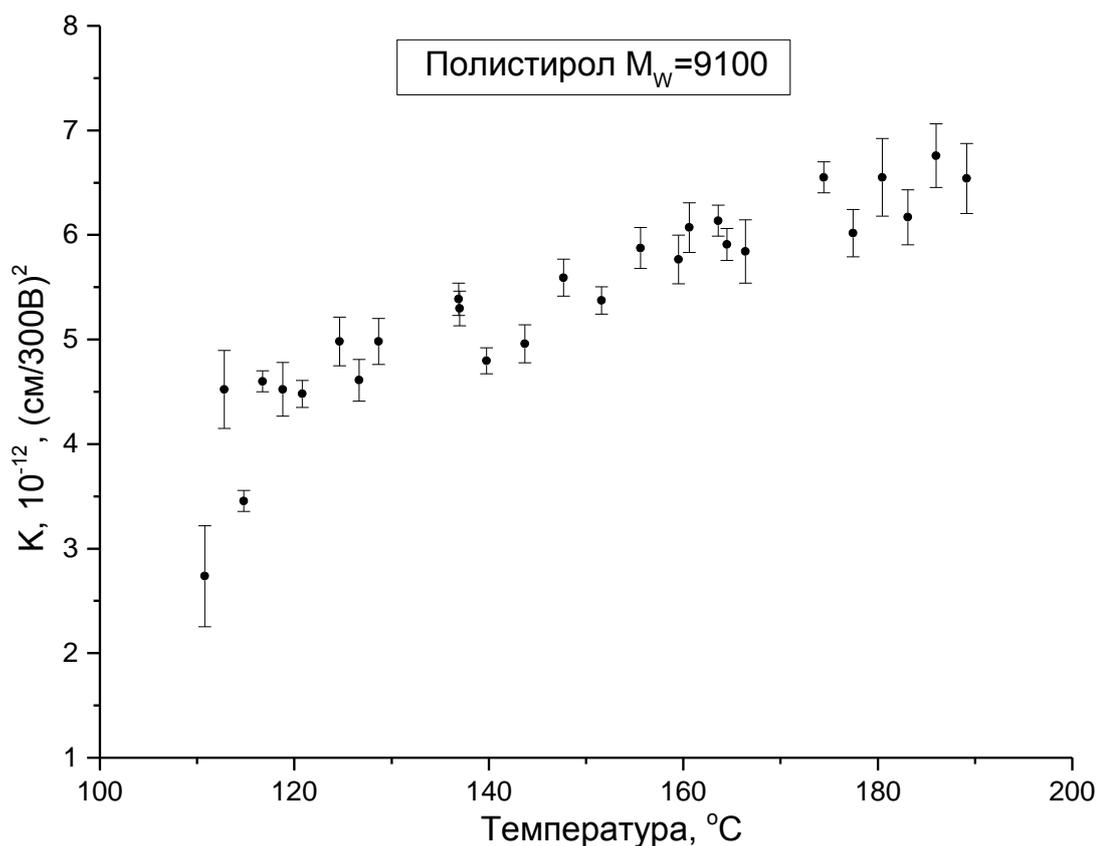


Рисунок 5.4.5: Зависимости константы Керра $K(T)$ для образца $M_w = 9100$ с указанием погрешности эксперимента.

мономерных звеньев, но этого недостаточно для формирования полимерного клубка, следовательно, молекула находится в конформации гибкой палочки, даже не смотря на то, что длина цепи в 5 раз превышает длину цепи олигомера.

Образцы с массами $M_w = 4650$ и $M_w = 9100$ обнаруживают необычную, аномальную температурную зависимость вида $K \sim T$ (рисунок 5.4.4 и 5.4.5). Для полимера $M_w = 4650$ обнаружен рост постоянной Керра K от $4.2 \times 10^{-12} (\text{cm}/300\text{V})^2$ до $6.8 \times 10^{-12} (\text{cm}/300\text{V})^2$ в температурном интервале от 140°C до 185°C (рисунок 5.4.4). В расплаве полимера с наибольшей молекулярной массой $M_w = 9100$ значение $K(T)$ возрастает от $4.5 \times 10^{-12} (\text{cm}/300\text{V})^2$ до $6.7 \times 10^{-12} (\text{cm}/300\text{V})^2$ при повышении температуры на всём интервале, вплоть до 188°C (рисунок 5.4.5). В итоге величина K становится примерно в 2 раза больше значения K для расплава олигомера. Зависимость противопо-

ложна той, которая характерна для гребнеобразных ЖК-полимеров (рисунок 2.3.2, 2.3.4), в которых при понижении температуры уменьшается тепловое движение боковых групп и происходит их взаимное самоупорядочение под действием сил межмолекулярного взаимодействия.

Причины изменения характера зависимости $K(T)$ при переходе от олигомера к полимеру и далее ко все большим молекулярным массам (рисунок 5.4.6) следует искать в том, что изменяется конформация макромолекулы при переходе от одной фракции к другой. При увеличении молекулярной массы полистирола, а, следовательно, и длины молекулы, происходит переход от конформации гибкой палочки у олигомера к конформации гауссова клубка у достаточно длинных макромолекул[70].

Реальную полимерную цепь можно разбить на статистические сегменты. При этом число мономерных звеньев в статистическом сегменте должно быть достаточным, чтобы сегменты ориентировались независимо друг от друга. Определение для статистического сегмента было дано Куном[71]:

$$A = \frac{\overline{h^2}}{L}, \quad (5.4.1)$$

здесь $L = Nl \sin \frac{\Theta}{2}$ – длина выпрямленной без нарушения валентных углов реальной цепи, N – число звеньев в цепи, l – длина звена (в случае карбоцепных полимеров – длина С-С связи), Θ – фиксированный валентный угол, для карбоцепных полимеров $\Theta = 109^\circ.5$.

Для полистирола величина сегмента Куна равна 8 мономерным звеньям[68, 71-77]. Следовательно, макромолекула полистирола с $M_w = 9100$ состоит из ≈ 11 сегментов, что является достаточным для формирования гауссова клубка.

Если макромолекулы в расплаве находятся в конформации клубков, увеличение K может быть связано с взаимным упорядочением бензольных циклов, входящих в состав мономерного звена полистирола, которые в первую очередь ответственны за оптическую и диэлектрическую анизотропию

расплава. Эффект упорядочения бензольных циклов усиливается, если клубки стремятся к компактизации с повышением температуры расплава.

В растворе зависимость размеров полимерного клубка можно характеризовать с использованием коэффициента набухания α . Он по определению равен отношению среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулярной цепи к этому же расстоянию при θ -условиях:

$$\alpha = \frac{\langle h^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{\langle h_{\theta}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}} \quad (5.4.2)$$

где $\langle h^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ - среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулярной цепи, $\langle h_{\theta}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ - среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулярной цепи при θ -условиях. Термодинамическое качество растворителя и температура главным образом определяют значение α . В зависимости от температуры и термодинамического качества растворителя макромолекула может находиться во всех трёх типах конформаций: в конформации набухшего клубка при $\alpha > 1$, в сжатой конформации (глобуле) при $\alpha < 1$, в виде идеального клубка при $\alpha = 1$. Для раствора полистирол-циклогексан θ -температура равна 35°C [78], а при понижении температуры в интервале всего в несколько градусов происходит переход клубок-глобула, что обусловлено выходом системы из θ -условий. Необходимо отметить, что объёмные эффекты, которые связаны с изотропным набуханием макромолекулы при повышении температуры T , не оказывают влияния на оптическую анизотропию макромолекулы[71, 79]. Вследствие этого, объёмные эффекты также не могут влиять на величину электрооптического эффекта при изменении температуры. Необходимо отметить, что коэффициент набухания α зависит от молекулярной массы полимерной макромолекулы $\alpha \sim M_w^{0.1}$, поэтому заметное изменение размеров макромолекулы при изменении термодинамического качества растворителя может реализовываться в образцах с высокими молекуляр-

ными массами, молекулы которых находятся в конформациях гауссовых клубков[71].

Согласно утверждению Флори именно в расплавах полимеров всегда реализуются θ -условия и клубок является идеальным, а любое звено полимерной цепи находится в окружении ему подобных звеньев, и отсутствуют объёмные взаимодействия с окружающей средой. При переходе в застеклованное состояние эта конформация фиксируется и размеры клубка соответствуют «идеальному» состоянию. Например, при исследовании полистирола с молекулярной массой $M_w=1.1 \times 10^6$, размеры клубка в растворе при θ -условиях $\langle h^2 \rangle^{\frac{1}{2}}=29.7 \text{ нм}$ и в блоке $\langle h^2 \rangle^{\frac{1}{2}}=29.3 \text{ нм}$ (метод рассеяния нейтронов) оказались практически совпадающими.

Причиной свертывания макромолекулы при повышении температуры может являться изменение длины сегмента Куна A , и как следствие, изменение гибкости полимерной цепи. Изменение конформации макромолекулы связано с серией элементарных поворотов мономерных звеньев вокруг соединяющих их простых (одиночных) связей основной цепи. Наличие внутримолекулярного взаимодействия в основной цепи и между боковыми группами макромолекулы ограничивает свободу вращения мономерных звеньев друг относительно друга. Интенсивность взаимодействия и соответствующая степень торможения вращения могут быть охарактеризованы функцией, имеющей смысл потенциальной энергии U . За подвижность звеньев и элементов макромолекулы ответственна энергия теплового движения kT . Для сегмента Куна можно записать:

$$A=A_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right) \quad (5.4.3)$$

но поскольку $\langle h^2 \rangle = LA$, где L - это контурная длина цепи, то получим:

$$\langle h^2 \rangle = LA_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right) \quad (5.4.4)$$

Таким образом, макромолекула, находящаяся в расплаве в θ -условиях, при возрастании температуры будет стремиться к уменьшению своего разме-

ра, что приведет к усилению во взаимной корреляции в ориентации бензольных колец. Это, в свою очередь, и является причиной возрастания постоянной Керра у двух высокомолекулярных фракций полистирола с $M_w = 4650$ и $M_w = 9100$ (рисунок 5.4.6). Конформации же двух других фракций, олигомера $M_w = 504$ и полимера с наименьшей молекулярной массой $M_w = 2630$ наиболее близки к конформации гибкой палочки. Олигомер $M_w = 504$ состоит из 5 мономерных звеньев (чуть менее одного сегмента Куна), полимер $M_w = 2630$ из ≈ 3 сегментов Куна. Даже при полной свободе вращения в цепи, которая могла бы реализовываться при наиболее высоких температурах, такой длины цепи недостаточно для формирования клубковой конформации макромолекулы. Поэтому для изотропных расплавов двух низкомолекулярных образцов $M_w = 504$ и $M_w = 2630$ происходит обычный рост постоянной Керра K при понижении температуры и увеличении порядка за счет уменьшения теплового движения молекулярных фрагментов.

Проведенные измерения постоянной Керра в зависимости от температуры для ряда фракций полистирола показали [80], что с ростом молекулярных масс и температуры возможен переход от одного типа поведения расплава к другому. Это выражается в смене температурной зависимости постоянной Керра, в появлении аномального роста K при нагревании расплава, что может быть обусловлено усилением ближнего ориентационного порядка в расплаве с ростом температуры. Этот результат был получен впервые. Вместе с тем, полученные нами данные согласуются с явлением, обнаруженным в расплавах линейных полимеров в семидесятых – восьмидесятых годах. Оно получило название перехода изотропная фаза – изотропная фаза («изо – изо»)[52-56].

При изучении изотропных расплавов ранее [52, 53] Бойером была выявлена особенность поведения этих расплавов выше температуры стеклования T_g , которая была интерпретирована как проявление перехода «изотропная жидкость – изотропная жидкость». Бойер с соавторами отмечает, что этот пе-

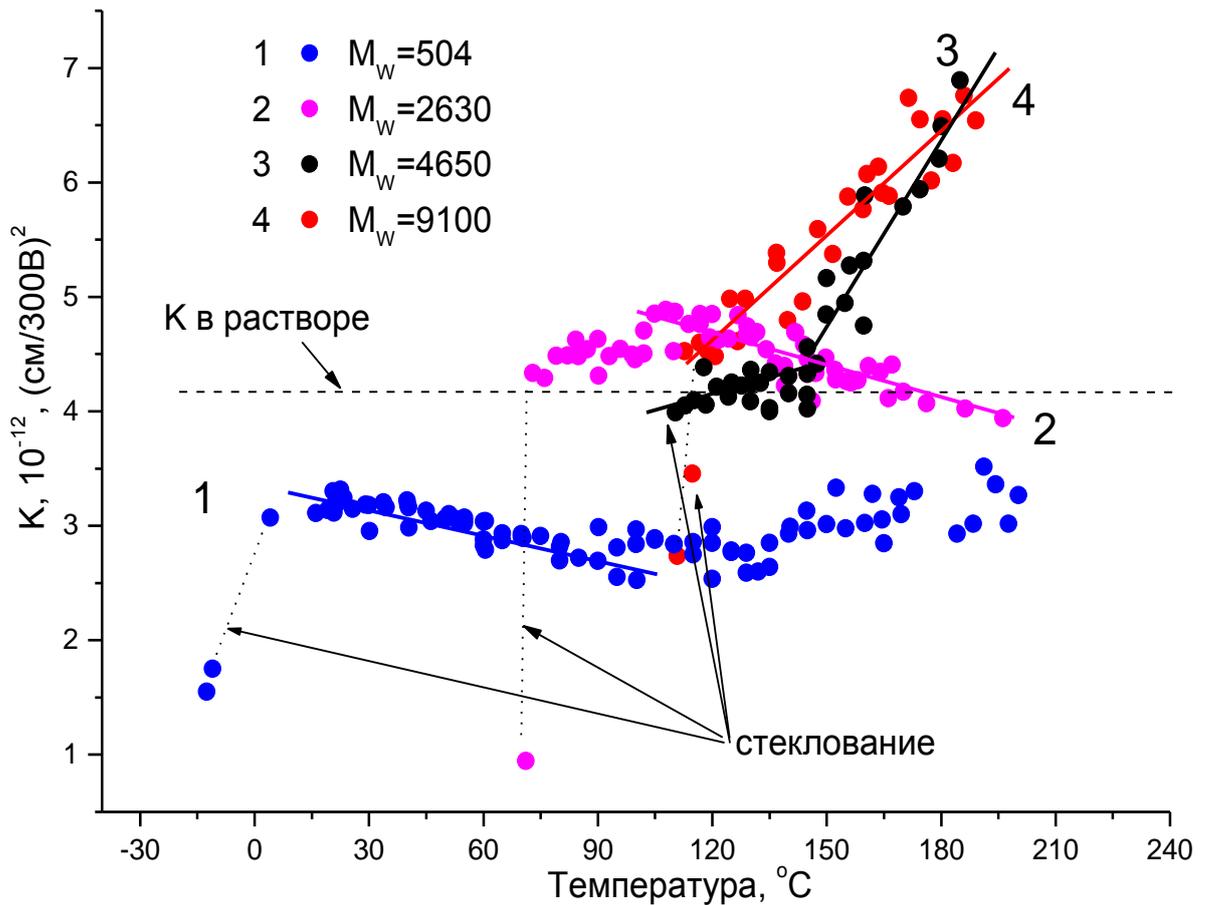


Рисунок 5.4.6: Зависимости постоянной Керра $K(T)$ для образцов с $M_w = 504$, $M_w = 2630$, $M_w = 4650$, $M_w = 9100$. Отрезки прямых показывают преобладающую температурную зависимость для каждой фракции.

реход можно наблюдать как в квазиравновесных свойствах полистирола – при рентгеноструктурном анализе (x-ray), тепловом расширении (thermal expansion), термической диффузии (thermal diffusion), так и в динамических – методом дифференциальной сканирующей калориметрии (differential scanning calorimetry), при течении (melt flow), в термомеханических спектрах (метод torsional braid analysis)[53]. В обзорной статье Лобанова и Френкеля приводится анализ большого объема экспериментальных данных, полученных ими диэлектрическим методом в широком температурном интервале выше температуры стеклования полимеров T_g [56]. Анализ данных позволил сделать вывод, что наблюдаемое явление связано с изменением кооперативности сегментального теплового движения макромолекул в узком темпера-

турном интервале вблизи температуры перехода изотропная фаза – изотропная фаза. Анализируя и массив данных, полученные в различных лабораториях и различными методами для самых разных полимерных объектов, таких как гомополимеры с различной молекулярной массой, пластифицированные полимеры, кристаллизующиеся полимеры, авторы делают вывод, что данный переход является распространённым явлением для расплавов гибкоцепных полимеров. Как пишут авторы, внешние проявления перехода «напоминают «плавление» на фоне уже достигнутого вязкотекучего состояния»[56]. Выше температуры перехода изотропная фаза – изотропная фаза в расплавах гибкоцепных полимеров пропадает сегментальное движение и основной кинетической единицей в процессе поляризации остается мономерное звено макромолекулы. Этот результат согласуется со сделанным нами заключением о том, что расплавах полимеров при повышении температуры усиливается корреляция в ориентации бензольных колец полистирола.

5.5 Выводы раздела 5.

- Измерены температурные зависимости постоянной Керра в интервале от температур стеклования до 200 градусов в расплавах четырёх узких фракций полистирола с молекулярными массами $M_w = 504$, $M_w = 2630$, $M_w = 4650$ и $M_w = 9100$
- Установлено, что характер температурной зависимости постоянной Керра K существенно меняется в зависимости от молекулярной массы полимера, а также от температурной области, в которой были выполнены измерения. Для олигомера $M_w = 504$ и полимера $M_w = 2630$ характерна температурная зависимость вида $K \sim 1/T$.
У фракций полистирола со степенью полимеризации $M_w = 4650$ и $M_w = 9100$ температурная зависимость вида $K \sim T$ является аномаль-

ной, поскольку величина K возрастает с повышением температуры. Причиной этого, по-видимому, являются два фактора: способность макромолекул формировать полимерные клубки при достаточной длине цепи и увеличение кинетической гибкости полимерной цепи с ростом температуры.

ГЛАВА 6. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТРОПНЫХ РАСПЛАВОВ ФРАКЦИЙ АКРИЛОВОГО ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА ЦБО-5-ПА И ГОМОЛОГОВ РЯДА 4-н-АЛКИЛ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛОВ

В главе исследованы и сопоставляются электрооптические свойства изотропных расплавов четырех фракций гребнеобразного полимера с акриловой основной цепью и мезогенными цианобифенильными боковыми группами и электрооптические свойства аналогов этих боковых групп - шести гомологов ряда низкомолекулярных 4-н-алкил-4'-цианобифенилов.

6.1 Структура и свойства фракций гребнеобразного полимера ЦБО-5-ПА.

Четыре фракции полимера с акриловой основной цепью и мезогенными боковыми группами (рисунок 6.1.1) со степенями полимеризации P_w 15, 86, 200 и 572 были синтезированы на Химическом факультете Московского Государственного Университета, их синтез и фазовые свойства описаны в работе [81]. В зависимости от степени полимеризации образцы имеют либо нематическую и смектическую А (образцы с $P_w = 15$ и $P_w = 86$), либо только смектическую А (образцы с $P_w = 200$ и $P_w = 572$) фазы (таблица 6.1.1). Все исследованные образцы при комнатной температуре находятся в твердой фазе. В изотропной фазе полимер прозрачен, тогда как ниже T_c , в мезофазе, полимер становится молочно-матовым. В эксперименте температура T_c фиксировалась по рассеянию образцом проходящего через ячейку Керра луча лазера.

Фазовая диаграмма демонстрирует сильную связь фазовых характеристик гребнеобразного акрилового гомополимера ЦБО-5-ПА с длиной его полимерной цепи и показывает зависимость температур фазовых превраще-

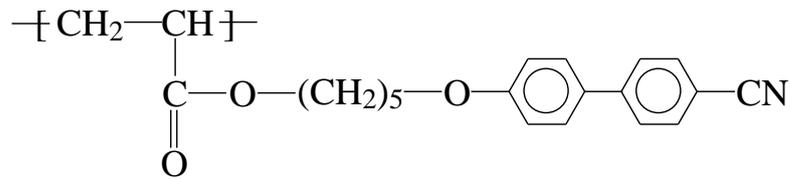


Рисунок 6.1.1: Структурная формула мономерного звена акрилового гибкоцепного гомополимера ЦБО-5-ПА.

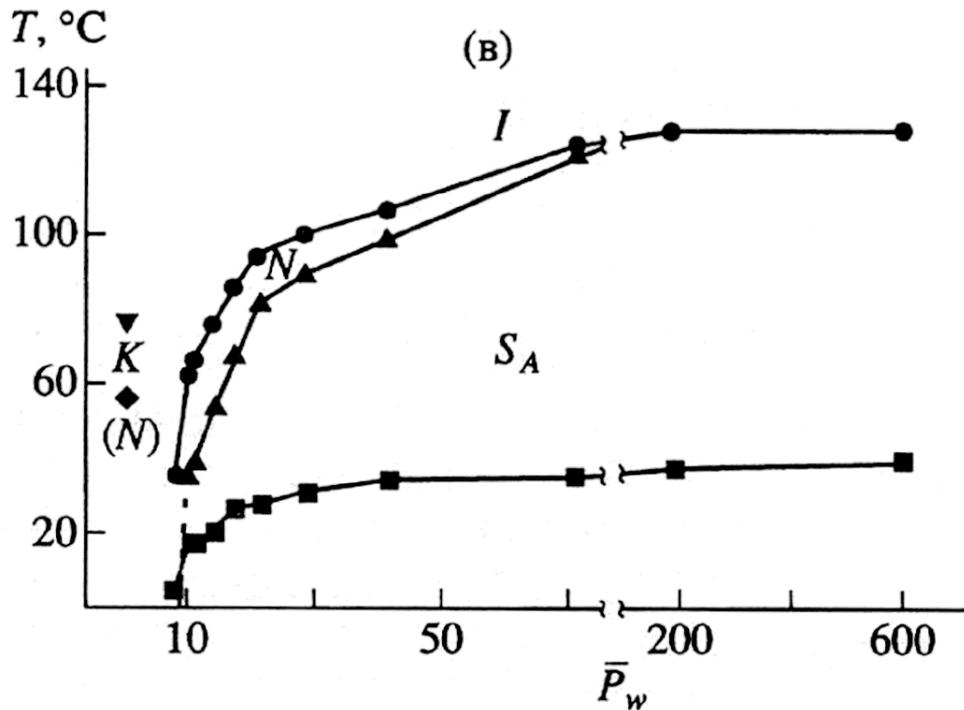


Рисунок 6.1.2: Фазовая диаграмма, отражающая зависимость температур фазовых превращений от степени полимеризации акрилового гребнеобразного гомополимера ЦБО-5-ПА[81].

Таблица 6.1.1: Список исследованных фракций гребнеобразного полимера ЦБО-5-ПА, степени их полимеризации P_w , тип мезоморфизма, коэффициент полидисперсности[81] и температуры перехода в жидкокристаллическую фазу, полученные в результате электрооптических измерений постоянной Керра.

Образец	P_w	$T_c, ^\circ\text{C}$	M_w/M_n	Мезоморфизм
ЦБО-5-ПА15	5	105.1	-	смектик А, нематик
ЦБО-5-ПА86	86	120.0	1.24	смектик А, нематик
ЦБО-5-ПА200	200	127.6	1.3	смектик А
ЦБО-5-ПА572	572	125.8	1.41	смектик А

ний от степени полимеризации полимера (рисунок 6.1.2)[81]. Необходимо обратить внимание на ряд особенностей диаграммы. В области малых, олигомерных значений P_w изменение значения температур фазовых превращений нематик – изотропная фаза имеет гораздо более резкий характер. Кроме того, в этой области сужен интервал существования мезофазы. При больших значениях P_w верхняя граница существования мезофазы располагается выше по температуре, за счёт этого интервал существования мезофазы расширяется и перестаёт зависеть от длины цепи. Также в этой области пропадает нематическая фаза.

Для полимера ЦБО-5-ПА, количество мономерных звеньев в сегменте Куна равно 15 [69]. Таким образом, цепи олигомерных фракций со степенями полимеризации $P_w = 15$, $P_w = 86$ состоят из одного и пяти сегментов Куна соответственно и имеют конформацию либо стержня, либо слабоизогнутого стержня. Для двух других фракций с $P_w = 200$, $P_w = 572$ количество сегментов в молекуле является достаточным для сворачивания молекулы в клубок.

Ранее, методом эффекта Керра исследовались либо отдельные фракции[45] полимеров, либо нефракционированные полимерные образцы[39, 40]. Вследствие этого отсутствовала возможность сопоставить электрооптические свойства расплавов полимеров с одинаковой химической структурой, но с различной длиной основной полимерной цепи. Далее в главе будут приведены результаты измерения постоянной Керра в четырёх фракциях гребнеобразного полимера ЦБО-5-ПА в широком температурном интервале выше T_c и показано, что характер температурной зависимости $K(T)$ для фракций различен.

6.2 Эффект Керра в изотропной фазе гребнеобразного полимера ЦБО-5-ПА.

Акриловый гомополимер ЦБО-5-ПА является полярным. Наличие оптически и электрически анизотропных боковых мезогенных цианбифенильных групп определяет электрооптический эффект макромолекулы в расплаве. Кроме того, электрооптический эффект зависит от ближнего порядка в расположении боковых групп, которые имеют относительную ориентационную свободу благодаря длинным алифатическим спейсерам (рисунок 6.1.1), соединяющим их с главной полимерной цепью молекулы.

Исследования температурной зависимости равновесного эффекта Керра проводились с использованием модулятора эллиптической поляризации света высокочувствительным компенсационным методом [57]. Измерения эффекта Керра производилось с использованием прямоугольно-импульсного электрического поля напряженностью до 1.5×10^3 В/см. Длительность импульса не превышала 100 мс, при этом частота следования менялась от 0.2 до 1 Гц. Перед выполнением каждого измерения постоянной Керра образец предварительно термостатировался в течении 15-20 минут. Точность определения температуры при таком методе составляла 0.1°C . Зависимость постоянной Керра K от температуры воспроизводилась полностью, температурного гистерезиса K или деструкции образцов не наблюдалось.

На рисунках 6.2.1-6.2.4 представлены зависимости индуцированного двулучепреломления от квадрата приложенного электрического напряжения $\Delta n_E(U^2)$ для четырех фракций гребнеобразного полимера ЦБО-5-ПА со степенями полимеризации $P_w = 15$, $P_w = 86$, $P_w = 200$, $P_w = 572$. Здесь U связано с напряжённостью прикладываемого электрического поля E через размер D - зазор между электродами в ячейке Керра: $E=U/D$.

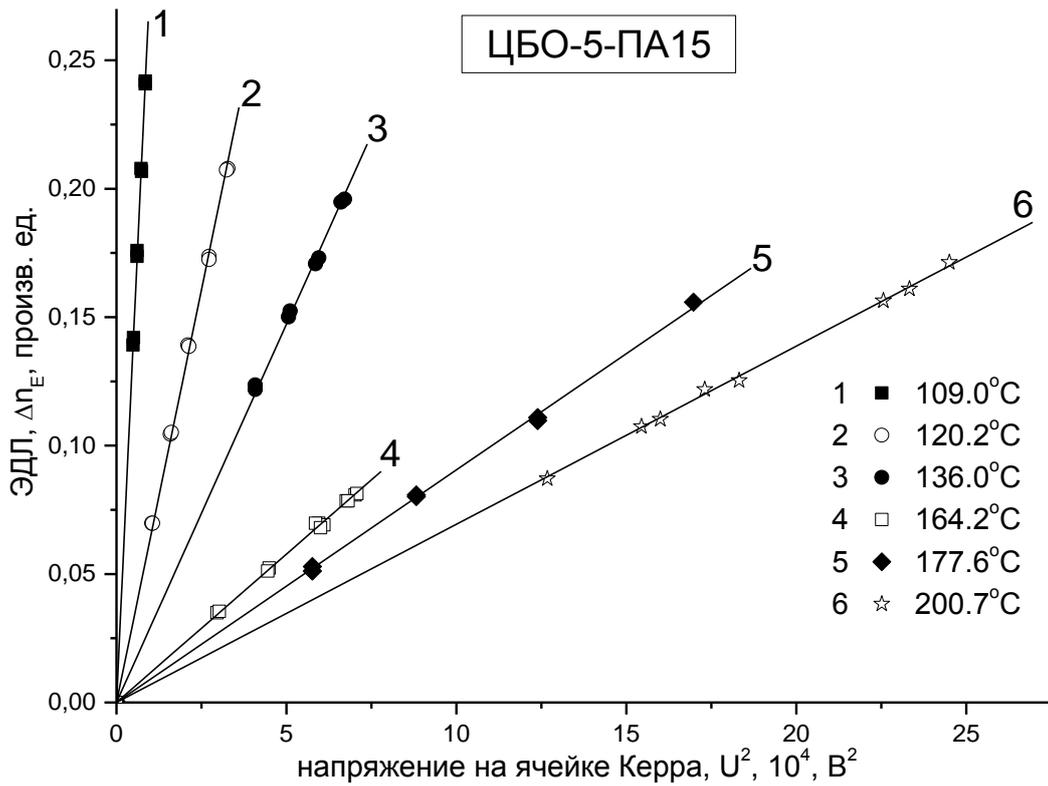


Рисунок 6.2.1: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 109.0^\circ\text{C}$ (1); 120.2°C (2); 136.0°C (3); 164.2°C (4); 177.6°C (5); 200.7°C (6) в изотропной фазе ЦБО-5-ПА15.

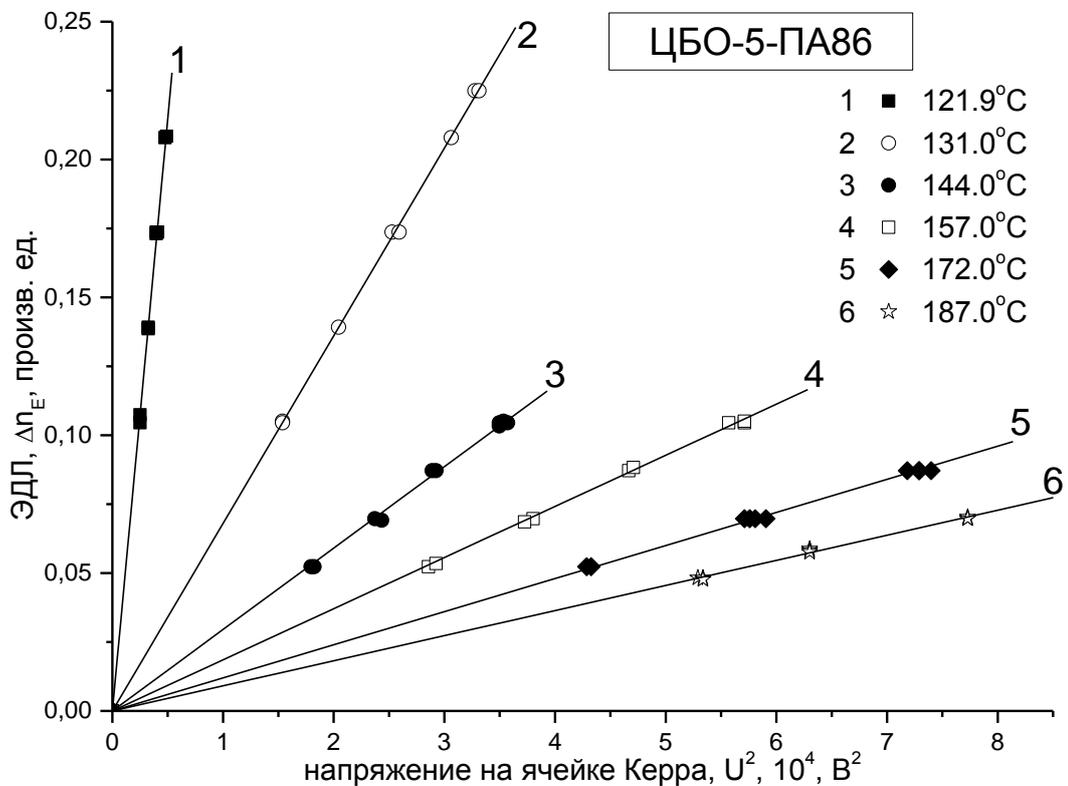


Рисунок 6.2.2: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 полученные при температуре $T = 121.9^\circ\text{C}$ (1); 131.0°C (2); 144.0°C (3); 157.0°C (4); 172.0°C (5); 187.0°C (6) в изотропной фазе ЦБО-5-ПА86.

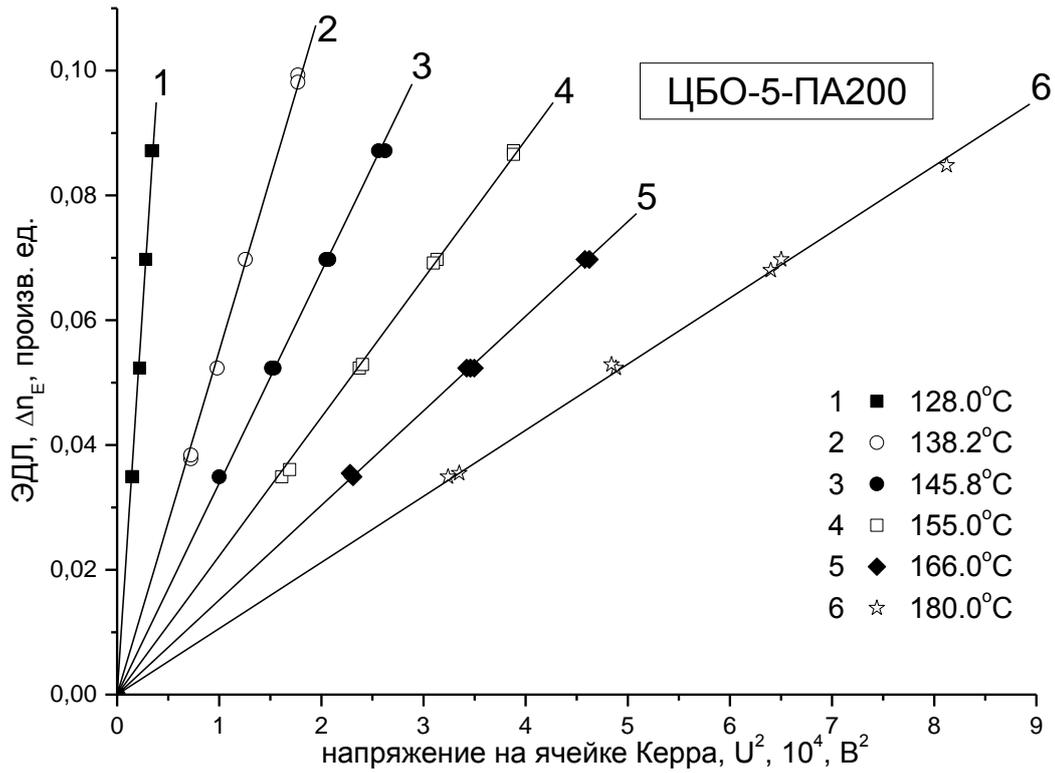


Рисунок 6.2.3: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 полученные при температуре $T = 128.0^\circ\text{C}$ (1); 138.2°C (2); 145.8°C (3); 155.0°C (4); 166.0°C (5); 180.0°C (6) в изотропной фазе ЦБО-5-ПА200.

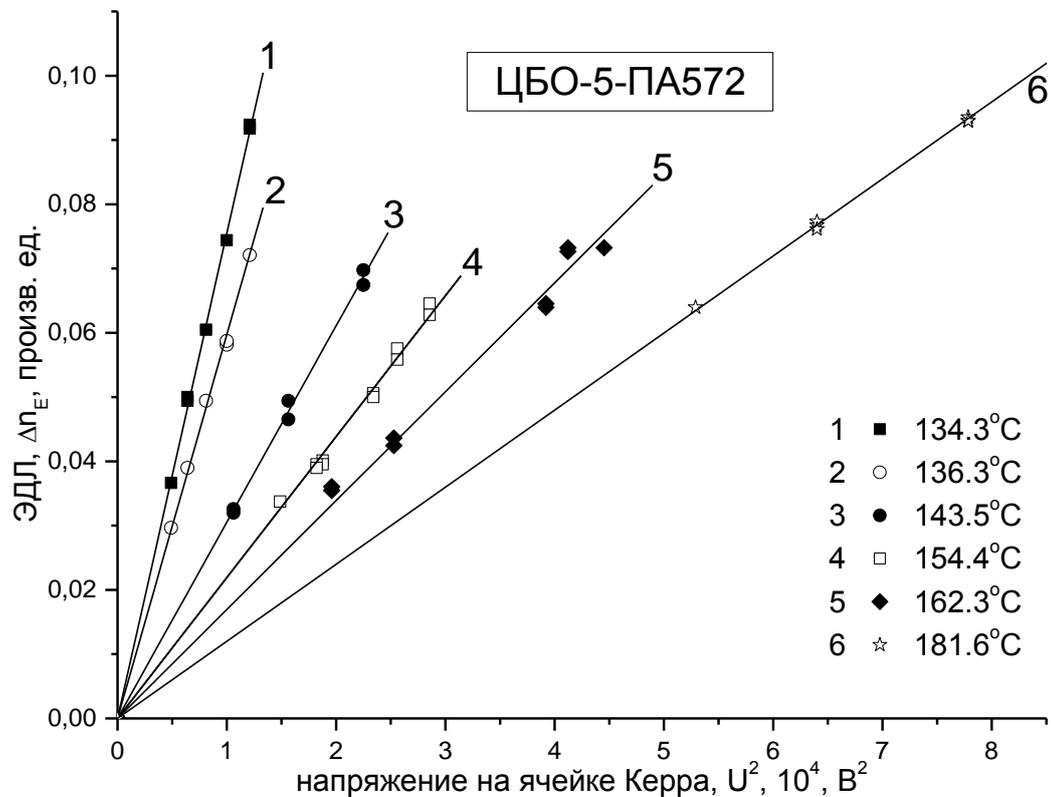


Рисунок 6.2.4: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 полученные при температуре $T = 134.3^\circ\text{C}$ (1); 136.3°C (2); 143.5°C (3); 154.4°C (4); 162.3°C (5); 181.6°C (6) в изотропной фазе ЦБО-5-ПА572.

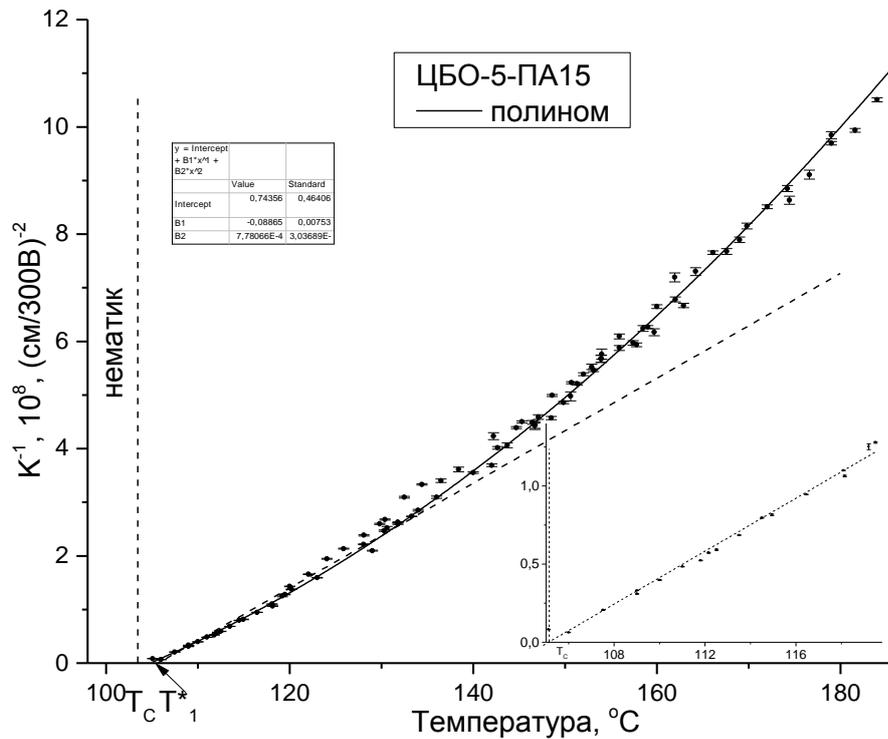


Рисунок 6.2.5: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава полимера ЦБО-5-ПА15 с указанием погрешности эксперимента. Низкотемпературный участок зависимости хорошо аппроксимируется прямой линией. Вся температурная зависимость аппроксимирована полиномом второго порядка $y=0.743-0.089x+0.0078x^2$

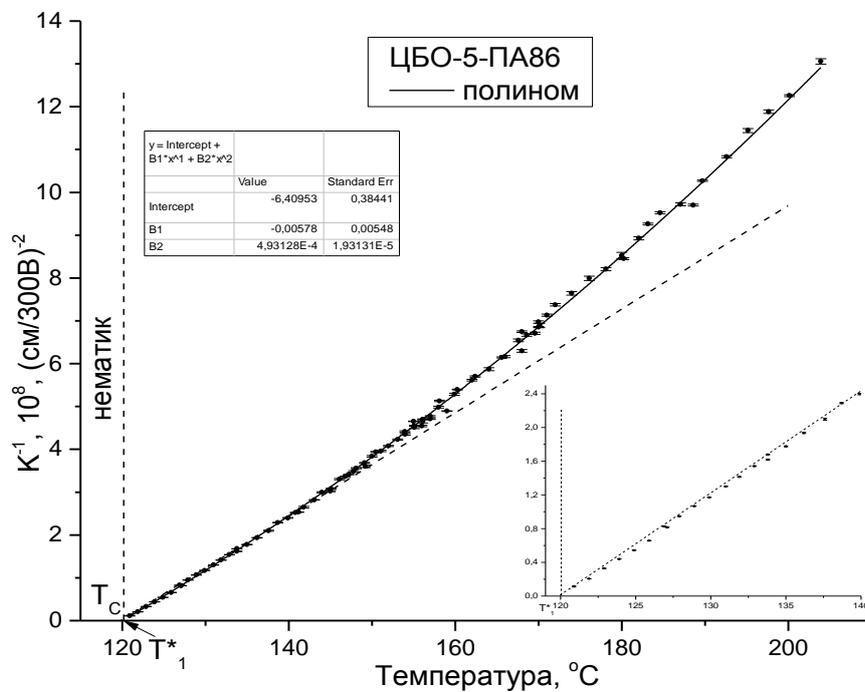


Рисунок 6.2.6: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава полимера ЦБО-5-ПА86 с указанием погрешности эксперимента. Низкотемпературный участок зависимости хорошо аппроксимируется прямой линией. Вся температурная зависимость аппроксимирована полиномом второго порядка $y=-6.409-0.0058x+0.0049x^2$

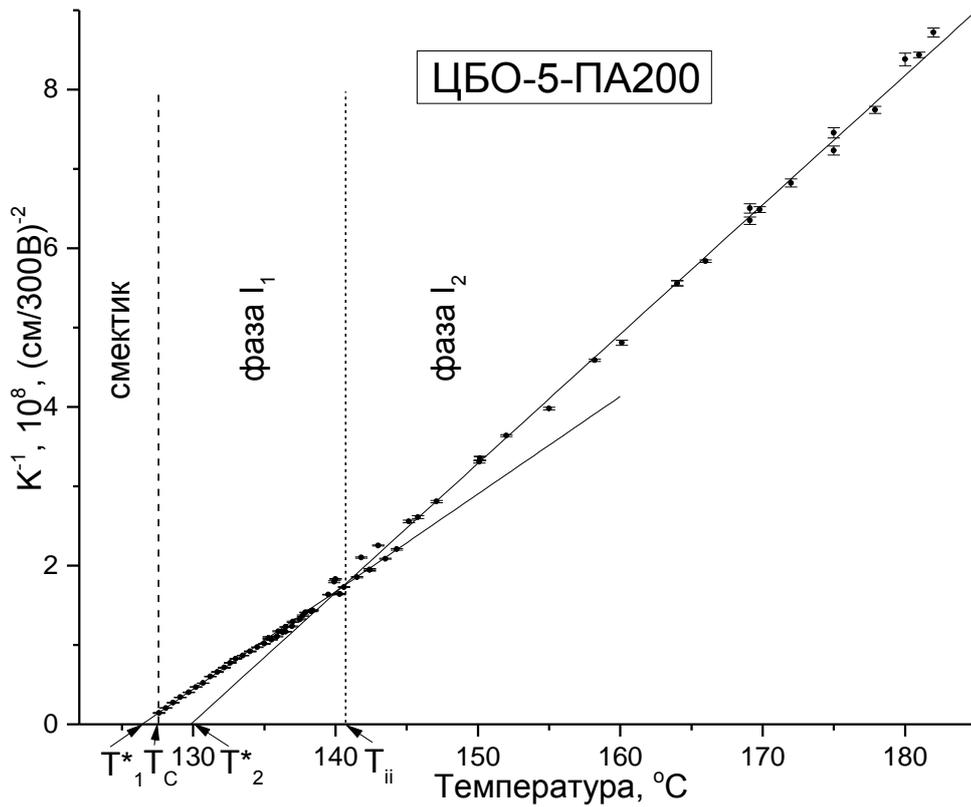


Рисунок 6.2.7: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава полимера ЦБО-5-ПА200 с указанием погрешности эксперимента. Температура перехода из смектической в изотропную фазу $T_C = 127.6^\circ\text{C}$.

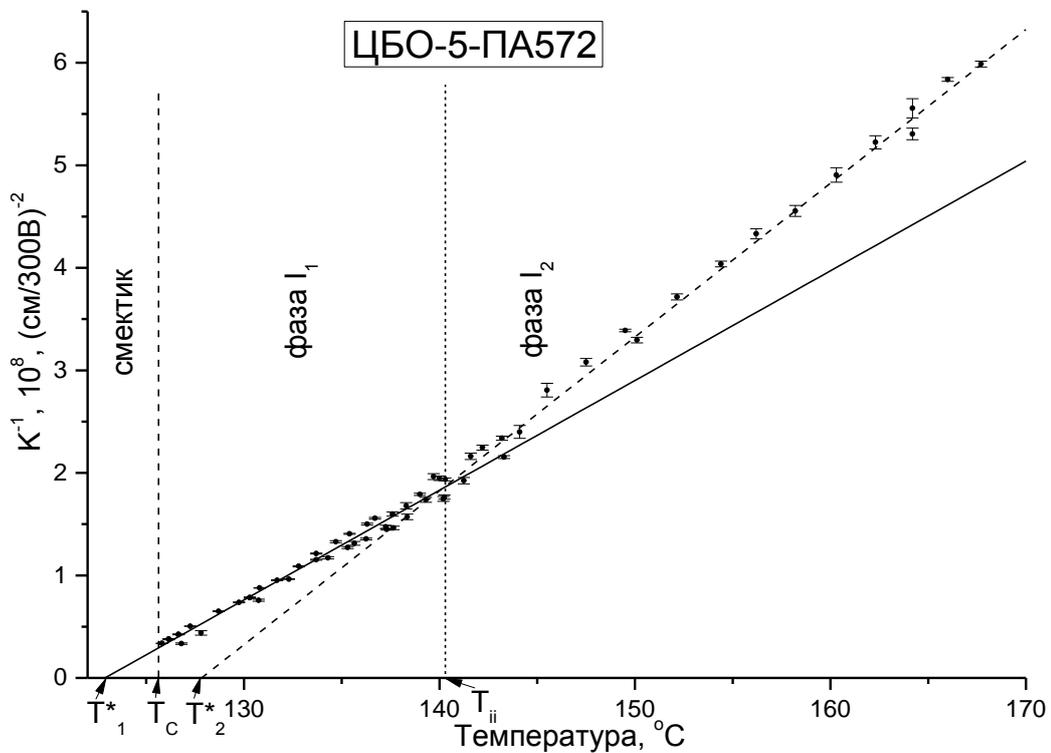


Рисунок 6.2.8: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава полимера ЦБО-5-ПА572 с указанием погрешности эксперимента. Температура перехода из смектической в изотропную фазу $T_C = 125.8^\circ\text{C}$.

Было установлено, что для всех четырёх фракций во всём температурном диапазоне измерений Δn_E линейно зависела от U^2 , что подтверждает выполнение закона Керра для изучаемых образцов. Это, в свою очередь, позволило экспериментально определить постоянную Керра K для каждой температуры из угла наклона зависимости $\Delta n_E(U^2)$ для всех фракций. Измерения проводились как при повышении температуры, так и при её понижении. Результаты измерений зависимостей постоянной Керра K от T в изотропных фазах всех четырех фракций со степенями полимеризации $P_w = 15$, $P_w = 86$, $P_w = 200$, $P_w = 572$ представлены на рисунках 6.2.5-6.2.8. Температурный интервал исследования двойного лучепреломления составлял 50-90 градусов. Фракции полимера, реализующие переход смектик – изотропная фаза со степенями полимеризации $P_w = 200$, $P_w = 572$, были склонны к переохлаждению ниже температур T_C , в результате часть зависимостей $K(T)$ в области низких температур была получена в метастабильном состоянии. В этом состоянии в низкотемпературных областях зависимостей $K(T)$ для двух смектических фракций происходит сильный рост постоянной Керра K при понижении температуры, что конечно не характерно для смектиков[43].

Особенностью полученных электрооптических данных для смектического образца ЦБО-5-ПА200 является то, что вблизи температуры $T_{ii}=140.9^\circ\text{C}$ (рисунок 6.2.7) меняются свойства расплава полимера, и классическая зависимость $K \sim 1/(T-T^*)$ делится на два отрезка с разными наклонами в температурных областях выше и ниже температуры перехода внутри изотропной фазы («изо-изо») T_{ii} [82] (таблица 6.2.1). На этом основании можно говорить о наличии двух изотропных фаз I_1 и I_2 , которые имеют два различных температурных предела T^* , которые можно найти, продлив отрезки до пересечения с осью температур. Значения характеристических температур для областей I_1 и I_2 соответственно равны $T^*_2=127.6^\circ\text{C}$ и $T^*_2=130.0^\circ\text{C}$ и указаны в таблице 6.2.1 вместе с результатами электрооптических измерений

для образца ЦБО-5-ПА200. Важно отметить, что температурное изменение K в исследованных ранее мезогенах практически всегда хорошо описывалось единственной функциональной зависимостью $K(T)$ и, соответственно, одним значением предельной температуры существования изотропной фазы T^* [16, 38, 43, 83]. Обусловлено это может быть двумя обстоятельствами. Во-первых, температурная область исследования предпереходного электрооптического эффекта ограничивалась интервалом температур порядка 15 – 20 градусов, во-вторых, как правило, исследовались свойства нематических жидких кристаллов, а у них свойства изотропной фазы не отличались аномалиями. Схожие электрооптические свойства наблюдалось ранее только у расплава гребнеобразного смектического полиметилакрилата с хиральными боковыми группами [45, 65]. Температурная зависимость постоянной Керра резко – примерно в полтора раза, изменяется. Каковы возможные причины такого явления? Как следует из выражения (2.2.14), величина постоянной Керра определяется рядом молекулярных характеристик мезогенной молекулы (или боковой мезогенной группы полимера): величиной и направлением дипольного момента, оптической и электрической анизотропией, которые зависят от молекулярной структуры и от возможных изменений конформации. Однако резкий характер изменения $K(T)$ не может быть объяснен конформационными изменениями. Вероятная причина смены наклона зависимости $K(T)$ – изменение ближнего порядка или характера молекулярной упаковки при переходе в пределах изотропной фазы.

Для образца ЦБО-5-ПА200 были выполнены калориметрические измерения Егоровым В.М. (ФТИ РАН) (рисунок 6.2.9) [82, 84, 85]. Отличие закаленного образца в том, что он предварительно выдерживался при высоких температурах в течении определенного времени. Из графика видно, что присутствует «пик» при температуре фазового перехода T_C (смектик А – изотропная фаза). Ниже по температуре видна особенность, вызванная с процессом стеклования полимера, обозначена температура стеклования полимера T_g . В области изотропной фазы, в частности при температуре предполагае-

мого перехода «изо-изо» (изотропная фаза – изотропная фаза) отсутствуют какие-либо особенности. Это может говорить об очень малой или нулевой величине теплоты перехода.

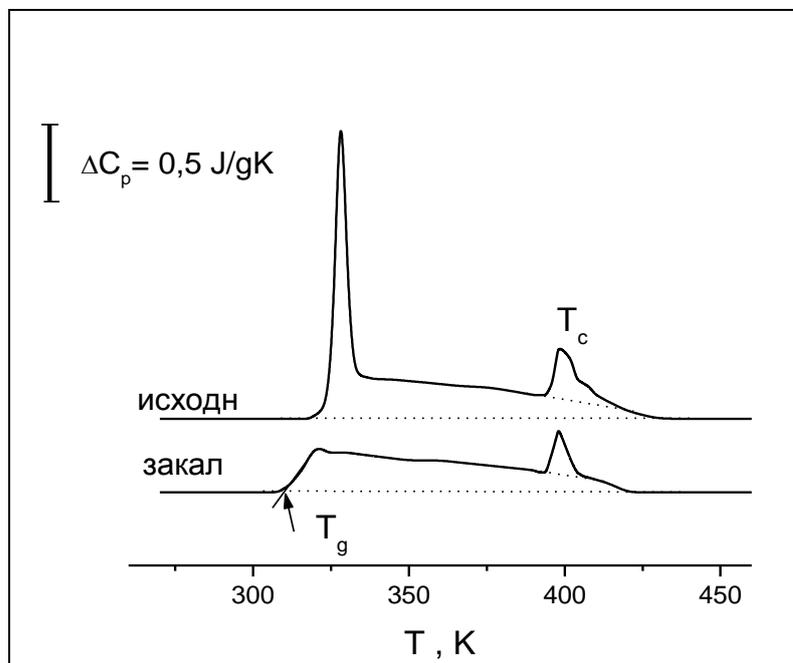


Рисунок 6.2.9: Результаты калориметрических исследований расплава фракции гребнеобразного полимера ЦБО-5-ПА200, полученные для исходного (верхняя зависимость) и «закаленного» образцов (нижняя)[84, 85].

Исследования температурной зависимости эффекта Керра в изотропном расплаве второго смектического образца ЦБО-5-ПА572 дали аналогичный результат (рисунок 6.2.8). Для этой фракции также наблюдается «излом» в температурной зависимости обратной постоянной Керра. Это, в свою очередь, даёт возможность говорить о наличии структурного перехода внутри изотропной фазы в области температуры $T_{ii}=140.1^{\circ}\text{C}$ [82]. Результаты электрооптических измерений и значения характеристических температур областей I_1 и I_2 для ЦБО-5-ПА572 приведены в таблице 6.2.1.

Для двух нематических образцов полимера ЦБО-5-ПА15 и ЦБО-5-ПА86 (рисунок 6.2.5, 6.2.6) зависимость $K^{-1}(T)$ является линейной при температурах близких к температуре перехода T_c нематик – изотропный расплав, что позволяет аппроксимировать прямой линией этот участок зависи-

мости. Это показано на врезках к рисункам. Результаты обработки начального участка зависимости $K^{-1}(T)$ образцов ЦБО-5-ПА15 и ЦБО-5-ПА86 согласно модели Ландау -Де Жена представлены в таблице 6.2.1. При увеличении температуры происходит отклонение температурной зависимости обратной постоянной Керра $K^{-1}(T)$ от Де-Женовской $K \sim (T-T^*)^{-1}$, и наблюдается ускоренное падение величины K , связанное с уменьшением ближнего порядка. Экспериментальный график аппроксимирован при более высоких температурах полиномом, см. подпись к рисункам 6.2.5 и 6.2.6.

Важным фактором, влияющим на способность гребнеобразного полимера формировать ближний и дальний ориентационный порядок, является время рептации τ^* , которое описывает собственные перемещения (рептации) цепей в расплаве. Для гребнеобразного мезогенного полимера дальний порядок в жидкокристаллической фазе, также как и ближний порядок в изотропной фазе возникают благодаря боковым мезогенным группам, которые в результате взаимодействия друг с другом стремятся взаимно упорядочиться. Рептационные движения полимерных цепей нарушают порядок в упорядочении боковых мезогенных групп. Нарушенная взаимная ориентация (упорядочение) боковых групп восстанавливается благодаря собственному движению этих групп. Важным является то, что характерное время рептационного перемещения полимерной цепи τ^* сильно зависит от длины цепи: $\tau^* \sim N^3$, где N – число мономерных звеньев в полимерной цепи [86]. Следовательно, у коротких олигомерных цепей времена рептации существенно – на порядки меньше, чем у длинных полимерных цепей. Быстрые перемещения олигомерных цепей способны нарушать порядок среди боковых групп, который уже не успевает восстанавливаться. Это может быть фактором, который сужает температуру существования мезофазы, понижает температуры фазовых переходов. Именно такой эффект наблюдается на фазовой диаграмме для полимера ЦБО-5-ПА в олигомерной области (рисунок 6.1.2). Другим следствием быстрых рептаций в олигомерах может являться распад ближнего порядка и наблюдаемое ускоренное падение величины постоянной Керра для

области удалённой от T_c более чем на 15 градусов у ЦБО-5-ПА15 и более чем на 25 градусов у ЦБО-5-ПА86.

Таблица 6.2.1: Результаты электрооптических измерений для образцов ЦБО-5-ПА. T_c - температура просветления, T_1^* и T_2^* - температуры предельного существования изотропной фазы, T_{ii} - температура структурного перехода («изо-изо»).

Образец	T_c , °C	T_1^* , °C	T_2^* , °C	T_{ii} , °C	$T_{ii}-T_c$ °C	$K(T-T^*)_1 \times 10^8$ (см/300В) ² К	$K(T-T^*)_2 \times 10^8$ (см/300В) ² К	$\frac{K(T-T^*)_2}{K(T-T^*)_1}$
ЦБО-5-ПА15	105.1	105.7	-	-		10.22±0.17	-	-
ЦБО-5-ПА86	120.0	120.2	-	-		8.26±0.06	-	-
ЦБО-5-ПА200	127.6	126.3	130.0	140.9	13.3	8.33±0.08	6.10±0.04	0.73
ЦБО-5-ПА572	125.8	122.8	127.7	140.1	14.3	9.35±0.16	6.66±0.08	0.71

Структурный переход в расплавах ЦБО-5-ПА200 и ЦБО-5-ПА572 может быть связан с переходом между ближним порядком смектического типа в области температур существования I_1 и ближним порядком нематического типа в области I_2 (рисунки 6.2.7 и 6.2.8). Ранее, признаки структурных переходов в изотропной фазе обнаруживались для смектических полимеров[45, 65] и смектических жидких кристаллов[87, 88], тогда как для нематиков до настоящего времени такие случаи не описаны. Проявления полиморфизма в конденсированной фазе хорошо изучены для макроскопически упорядоченных сред, таких как твердые кристаллы. Известны они и в жидком состоянии с дальним порядком – в жидких кристаллах. Можно полагать, что структурный переход в изотропной фазе гребнеобразных мезогенных полимеров является проявлением полиморфизма изотропной-жидкой фазы, обусловленный изменением ближнего порядка.

Полученные результаты для четырёх фракций гребнеобразного полимера ЦБО-5-ПА определили следующий этап исследований. Действительно, поскольку определяющую роль в формировании ориентационного и координационного порядка в расплаве полимера играют мезогенные боковые группы, то можно ожидать обнаружения эффекта структурного перехода «изо-

изо» в изотропном расплаве, состоящим из низкомолекулярных аналогов боковых мезогенных групп полимера ЦБО-5-ПА (рисунок 6.1.1, 6.3.1). С этой целью и были исследованы электрооптические свойства жидкокристаллических веществ из гомологического ряда 4-н-алкил-4'-цианбифенилов (nCB).

6.3 Структура и свойства гомологов ряда 4-н-алкил-4'-цианобифенилов.

В широком температурном диапазоне были проведены электрооптические исследования изотропных расплавов 6 гомологов ряда 4-н-алкил-4'-цианбифенилов (nCB). Все представленные образцы жидких кристаллов имели чистоту 0.99 и были произведены фирмой Tiksloli Sinteze UAB, Литва.

Таблица 6.3.1: Список исследованных низкомолекулярных мезогенов и их краткие обозначения используемые в дальнейшем тексте, температуры перехода в жидкокристаллическую фазу и тип мезоморфизма[10, 89].

Образец	Обозначение	$T_c, ^\circ\text{C}$	Мезоморфизм
4-н-пентил-4'-цианбифенил	5CB	35.0	нематик
4-н-октил-4'-цианбифенил	8CB	40.5	смектик А, нематик
4-н-нонил-4'-цианбифенил	9CB	49.5	смектик А, нематик
4-н-децил-4'-цианбифенил	10CB	50.5	смектик А
4-н-ундецил-4'-цианбифенил	11CB	57.5	смектик А
4-н-додецил-4'-цианбифенил	12CB	58.5	смектик А

Их общая структурная формула представлена на рисунке 6.3.1. Из представленных 6 гомологов обладают переходом нематическая фаза – изотропная фаза гомологи 5CB, 8CB и 9CB, тогда как у остальных реализуется переход смектик – изотропная фаза[10]. Температуры просветления T_c представлены в таблице 6.3.1.; результаты электрооптических измерений[89], характеристические температуры T^* , и температуры просветления T_c опре-

делённые в результате эксперимента - в таблице 6.4.1. В той же таблице для сравнения приводятся данные по температурам фазовых переходов, опубликованные в работе[10].

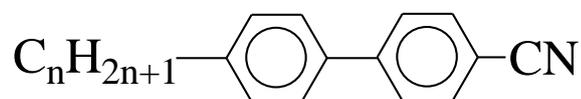


Рисунок 6.3.1: Структурная формула представителей гомологического ряда жидких кристаллов 4-н-алкил-4'-цианбифенилов (nCB). В работе исследовались гомологи n=5,8,9,10,11,12.

Впервые вещества гомологического ряда nCB были получены более 40 лет назад[90], поэтому к настоящему времени являются хорошо исследованными и описанными в большом количестве работ. Алкилцианбифенилы отличаются высокой химической стабильностью, низкой температурой кристаллизации, бесцветны. Их молекулы сильно полярны, обладают заметной оптической анизотропией – это делает их удобным объектом для электрооптических экспериментов. Ранее, уже в конце 70-х годов, были изучены методом эффекта Керра нематические гомологи ряда nCB, а результаты этих исследований опубликованы в работах[21-25, 28, 91]. Соответствие модели Ландау-де Жена при описании предпереходных эффектов для изотропной фазы и то, что постоянная Керра K пропорциональна $(T-T^*)^{-1}$ было показано для 4-н-пентил-4'-цианбифенила (5CB)[28], для 5OCB[22], а также для нематических гомологов 5CB-8CB [21]. Необходимо отметить, что общей особенностью всех работ, выполненных ранее по наблюдению предпереходных явлений было то, они выполнялись в узком температурном диапазоне вблизи температуры T_C .

6.4 Эффект Керра в изотропной фазе гомологов ряда 4-н-алкил-4'-цианобифенилов.

Целью изучения образцов гомологического ряда 4-н-алкил-4'-цианобифенила (пСВ) являлось измерение электрооптических свойств их изотропных расплавов с достаточно высокой точностью в максимально широком температурном интервале, как вблизи температуры T_C перехода веществ в мезофазу, так и на значительном удалении от T_C , с тем чтобы проследить за изменением ближнего порядка в расплавах этих веществ (таблица 6.3.1).

Величина равновесного ЭДЛ измерялась высокочувствительным компенсационным методом с применением модулятора эллиптической поляризации света[57]. Для алкилцианбифенилов большое значение постоянной Керра K обусловлено дипольным моментом CN группы и анизотропией самих молекул. Длительность электрического прямоугольного импульса не превышала 1мс, а частота следования импульсов - 2 Гц. Напряжённость электрического поля была менее 1.5×10^3 В/см. Измерения проводились при температурах выше температуры фазового перехода T_C мезофаза – изотропная фаза. Благодаря высокой чувствительности измерительного комплекса и примененной методики измерений погрешность определения K не превышала 1%.

Перед каждым измерением предварительно выполнялось термостатирование образца в течении 15-20 минут, после чего производили измерения величины постоянной K при фиксированной температуре, которые также занимали 15-20 минут. Точность определения температуры при таком методе составляла 0.1°C . При повторных измерениях на том же образце спустя несколько суток зависимость постоянной Керра K от температуры T полностью воспроизводилась, деструкции образцов не наблюдалось; температурный гистерезис K отсутствовал.

На рисунках 6.4.1-6.4.3 представлены зависимости индуцированного двулучепреломления от квадрата приложенного электрического напряжения $\Delta n_E(U^2)$ для трёх серий электрооптических измерений гомолога 5СВ при различных температурах. Здесь U связано с напряжённостью прикладываемого электрического поля E через размер D - зазор между электродами в ячейке Керра: $E=U/D$. Несколько повторных измерений с полной перезагрузкой 5СВ в ячейку Керра были обусловлены необходимостью накопления данных для анализа и перепроверки полученных результатов.

Было установлено, что измеряемая Δn_E при всех температурах для всех гомологов nСВ линейно зависела от U^2 , что говорит о том, что закона Керра всегда выполнялся. В свою очередь, это позволило экспериментально определить постоянную Керра K для каждой температуры из угла наклона зависимости $\Delta n_E(U^2)$. Такие зависимости были получены для остальных членов гомологического ряда алкилцианбифенилов (8СВ-12СВ) (рисунок 6.4.4-6.4.8).

Результаты трех серий измерений температурной зависимости постоянной Керра K в изотропной фазе исследованного нематического 5СВ в широком интервале температур (до 120 градусов) представлены на рисунках 6.4.9-6.4.11. Для остальных членов гомологического ряда алкилцианбифенилов (8СВ–12СВ) результаты исследований температурной зависимости постоянной Керра K во всех исследованных температурных интервалах представлены на рисунках 6.4.12-6.4.16.

Широкий интервал температур при достаточной точности измерений позволил выявить особенности температурной зависимости постоянной Керра изученных образцов. Выяснилось, что полученные температурные зависимости обратной величины равновесной постоянной Керра K для членов гомологического ряда алкилцианбифенилов лишь отчасти соответствуют уравнению (2.2.14), а именно: классическая температурная зависимость вида $K \approx (T-T^*)^{-1}$ не аппроксимируется одним отрезком прямой, а при температуре

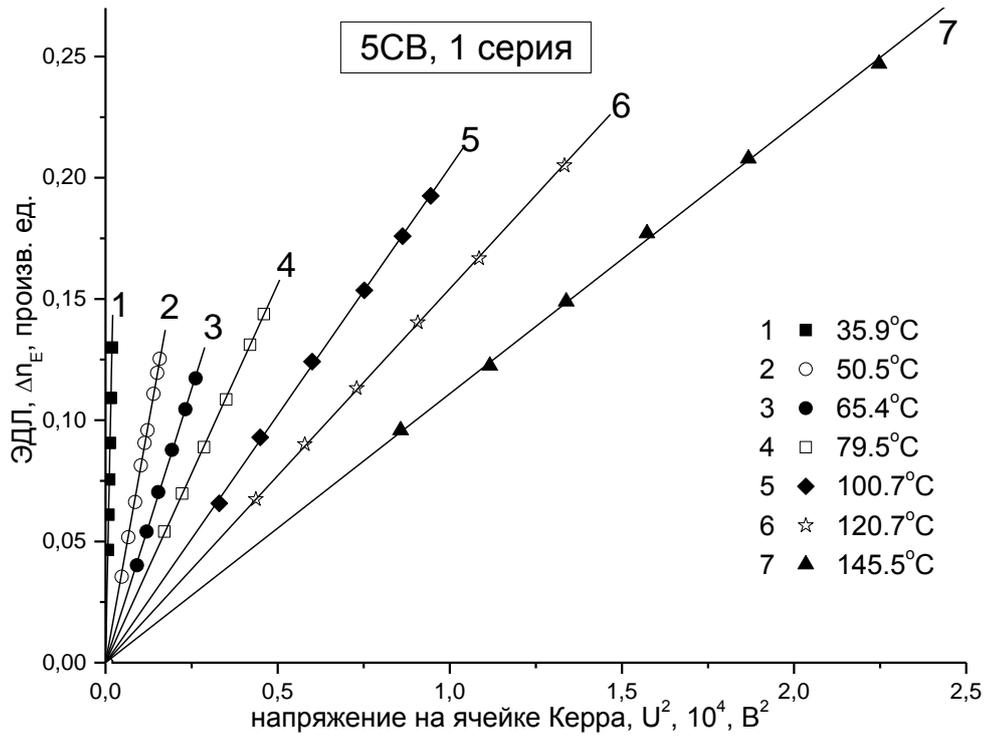


Рисунок 6.4.1: Зависимости ЭДЛ $\Delta\Pi_E$ от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 35.9^\circ\text{C}$ (1); 50.5°C (2); 65.4°C (3); 79.5°C (4); 100.7°C (5); 120.7°C (6); 145.5°C (7) в изотропной фазе 5CB. Первая серия измерений.

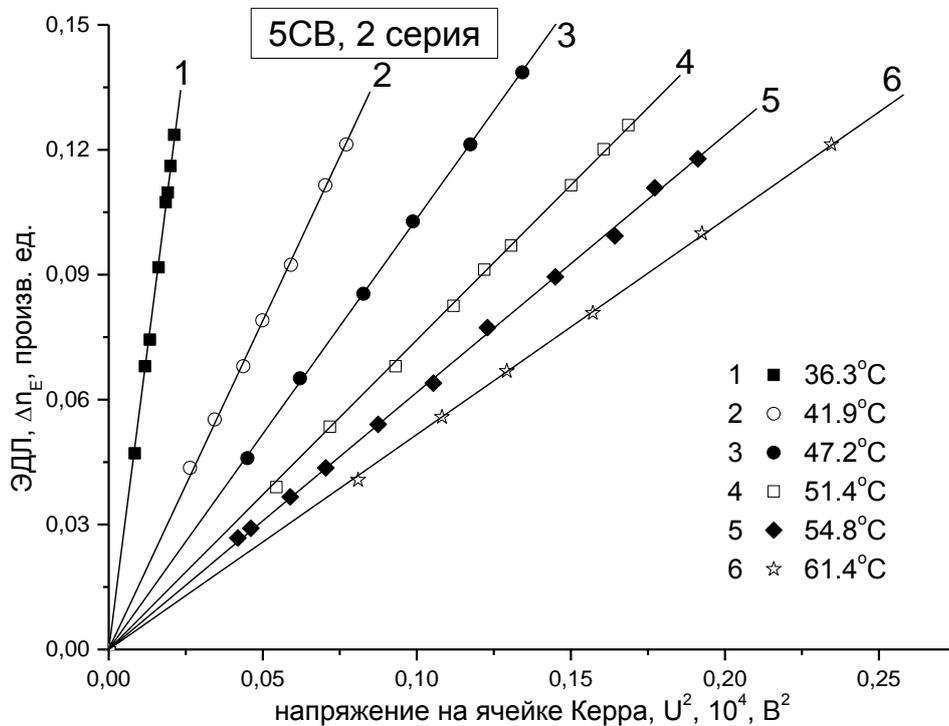


Рисунок 6.4.2: Зависимости ЭДЛ $\Delta\Pi_E$ от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 36.3^\circ\text{C}$ (1); 41.9°C (2); 47.2°C (3); 51.4°C (4); 54.8°C (5); 61.4°C (6) в изотропной фазе 5CB. Вторая серия измерений.

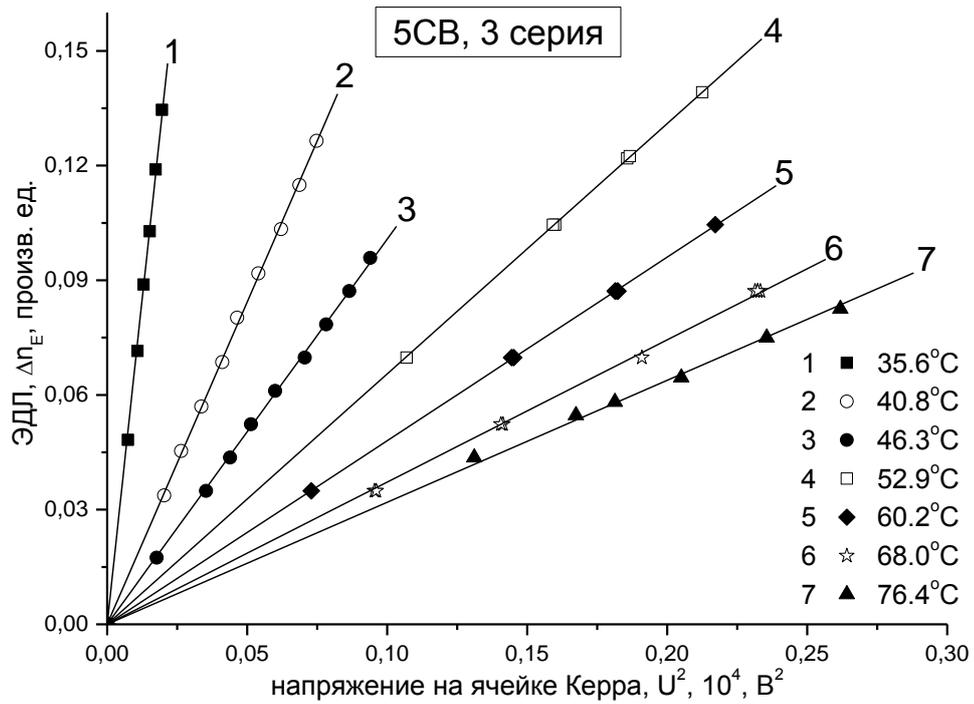


Рисунок 6.4.3: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 35.6^\circ\text{C}$ (1); 40.8°C (2); 46.3°C (3); 52.9°C (4); 60.2°C (5); 68.0°C (6); 76.4°C (7) в изотропной фазе 5CB. Третья серия измерений.

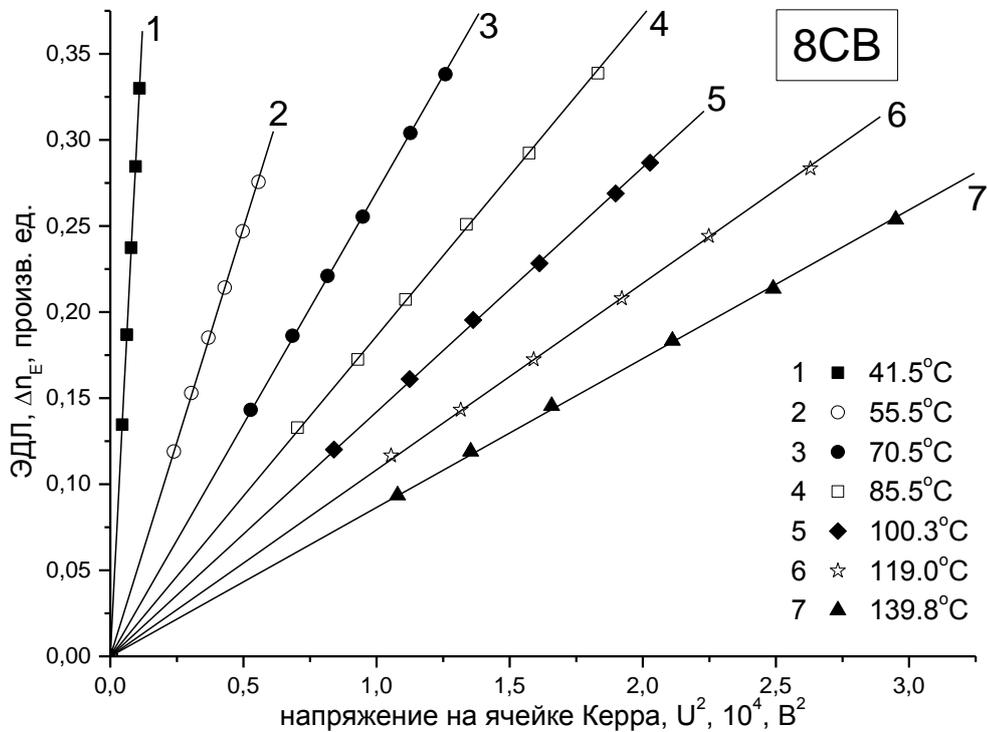


Рисунок 6.4.4: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 41.5^\circ\text{C}$ (1); 55.5°C (2); 70.5°C (3); 85.5°C (4); 100.3°C (5); 119.0°C (6); 139.8°C (7) в изотропной фазе 8CB.

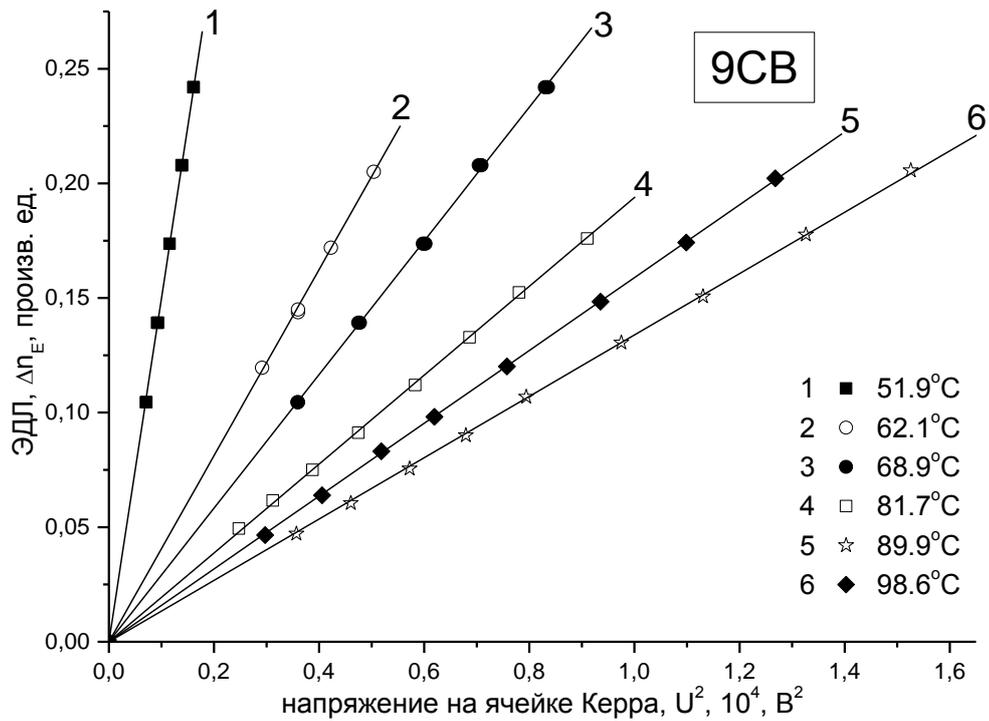


Рисунок 6.4.5: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 51.9^\circ\text{C}$ (1); 62.1°C (2); 68.9°C (3); 81.7°C (4); 89.9°C (5); 98.6°C (6) в изотропной фазе 9CB.

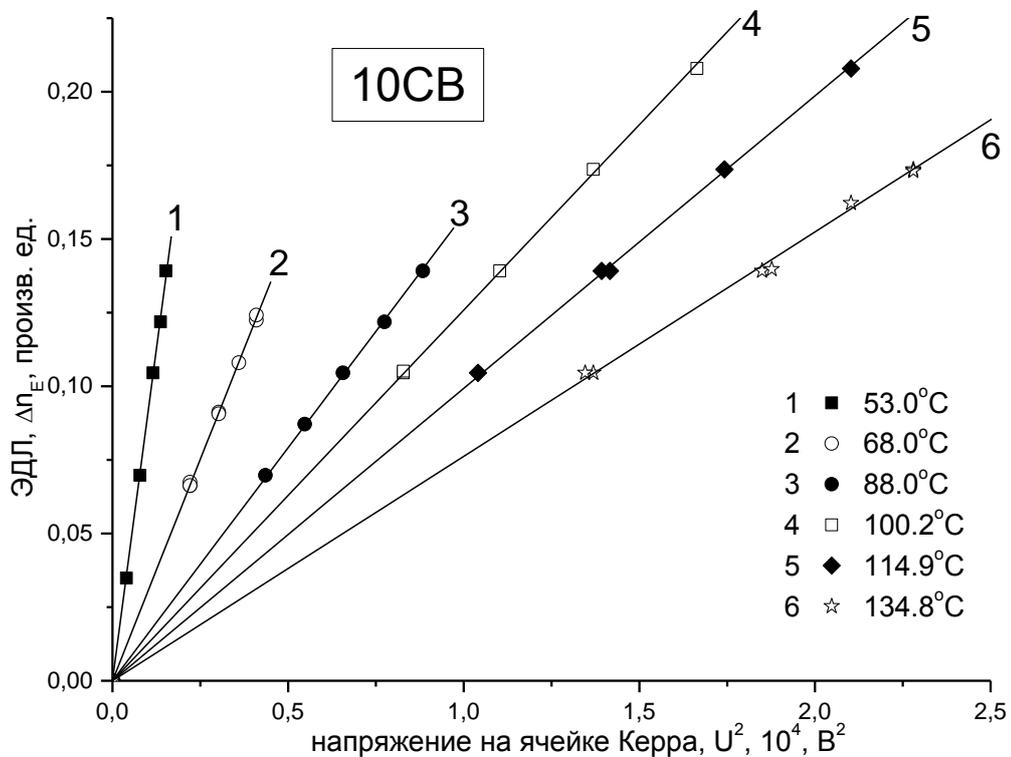


Рисунок 6.4.6: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 53.0^\circ\text{C}$ (1); 68.0°C (2); 88.0°C (3); 100.2°C (4); 114.9°C (5); 134.8°C (6) в изотропной фазе 10CB.

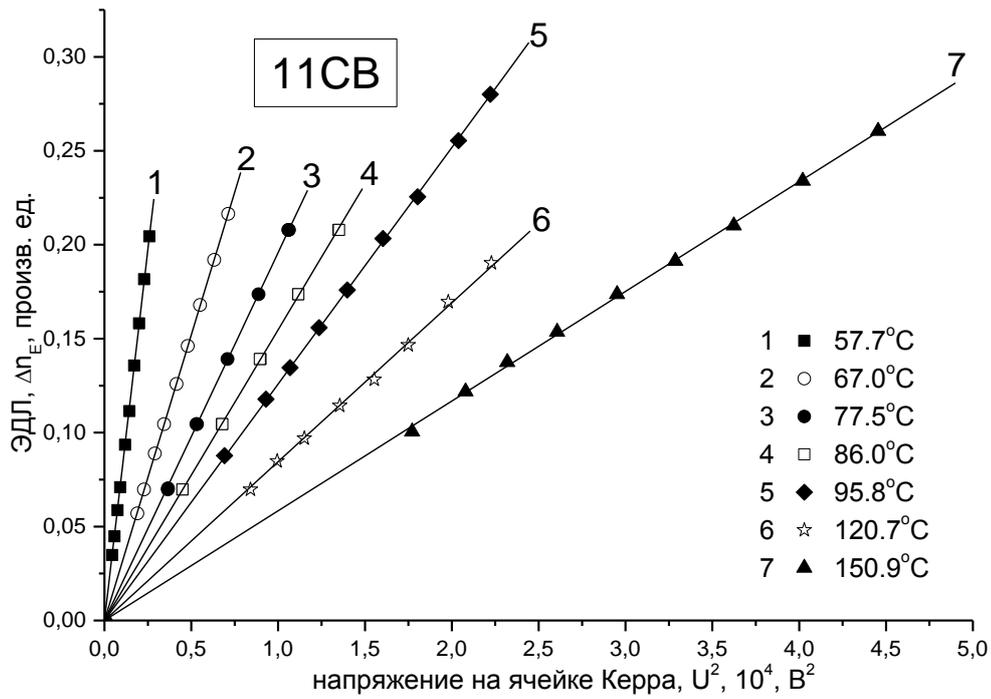


Рисунок 6.4.7: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 57.7^\circ\text{C}$ (1); 67.0°C (2); 77.5°C (3); 86.0°C (4); 95.8°C (5); 120.7°C (6); 150.9°C (7) в изотропной фазе 11CB.

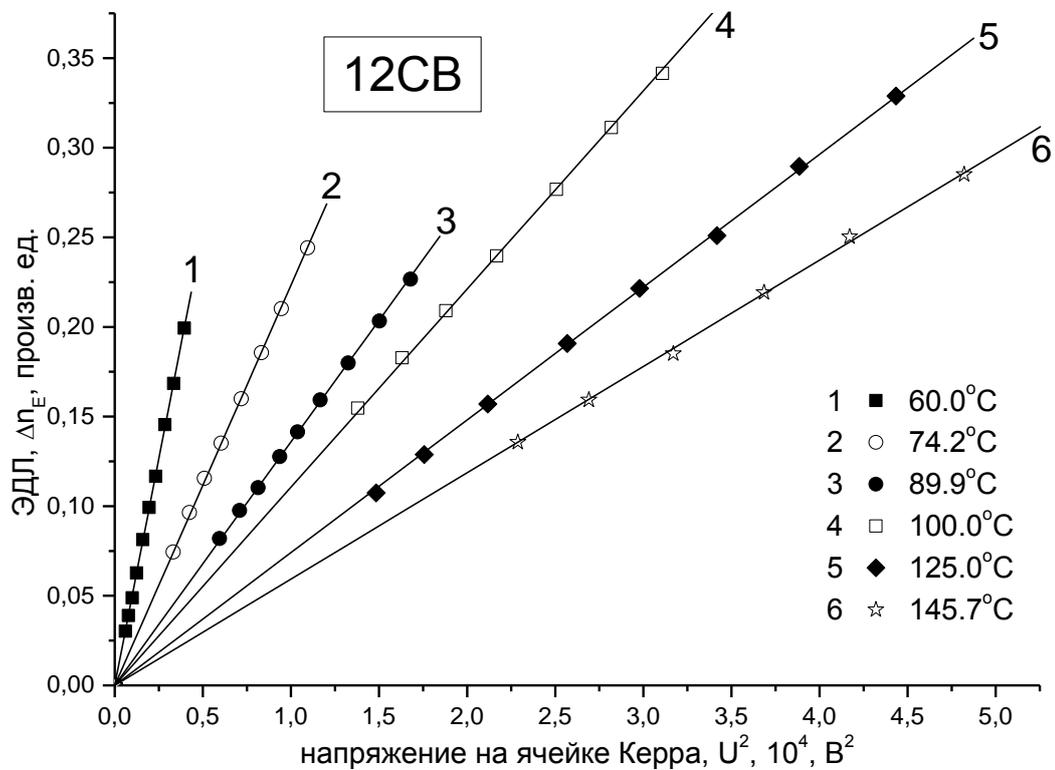


Рисунок 6.4.8: Зависимости ЭДЛ Δn_E от квадрата приложенного электрического напряжения U^2 , полученные при температуре $T = 60.0^\circ\text{C}$ (1); 74.2°C (2); 89.9°C (3); 100.0°C (4); 125.0°C (5); 145.7°C (6) в изотропной фазе 12CB.

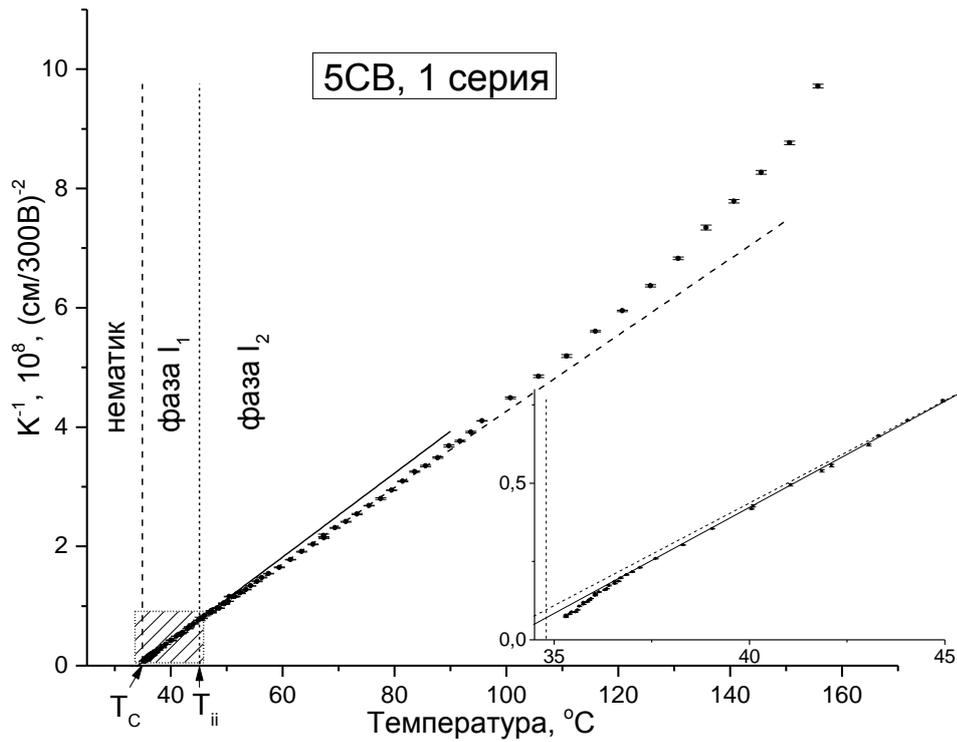


Рисунок 6.4.9: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава 5CB с указанием погрешности эксперимента. $T_C = 35.4^\circ\text{C}$. Первая серия.

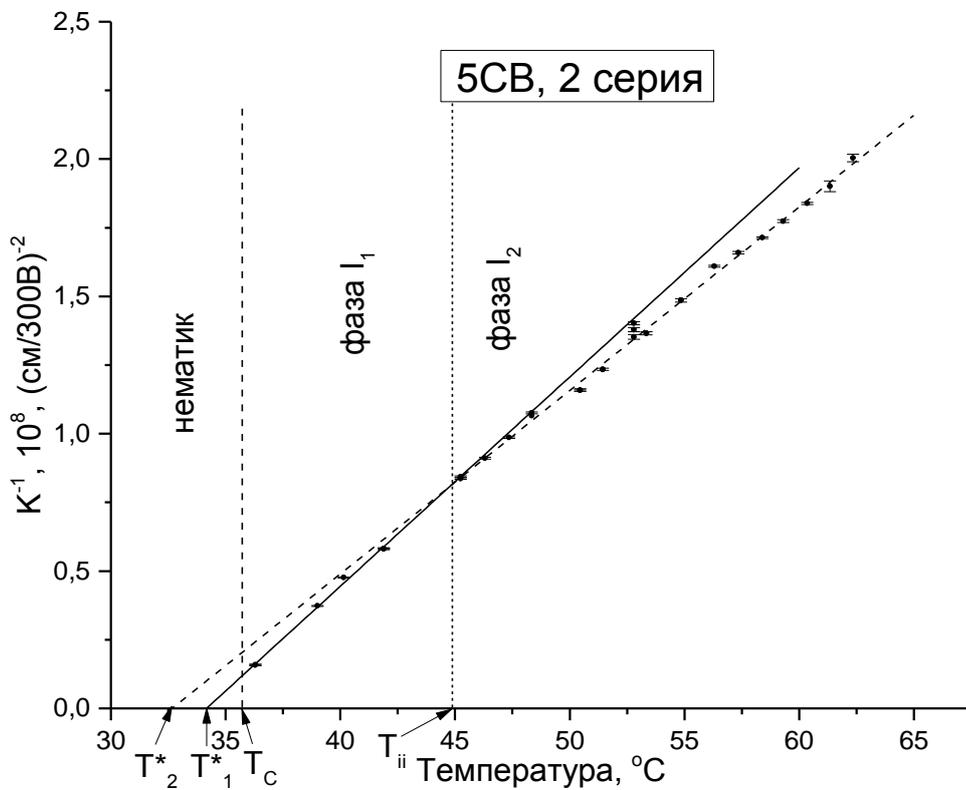


Рисунок 6.4.10: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава 5CB с указанием погрешности эксперимента. $T_C = 35.4^\circ\text{C}$. Вторая серия.

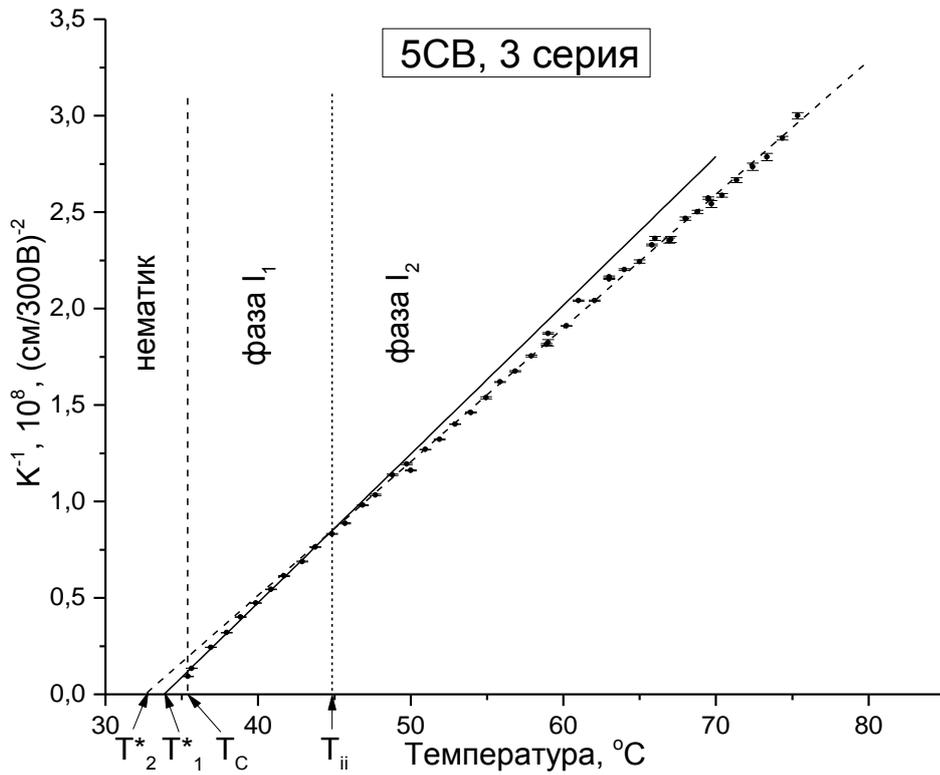


Рисунок 6.4.11: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава 5CB с указанием погрешности эксперимента. $T_C = 35.4^\circ\text{C}$. Третья серия.

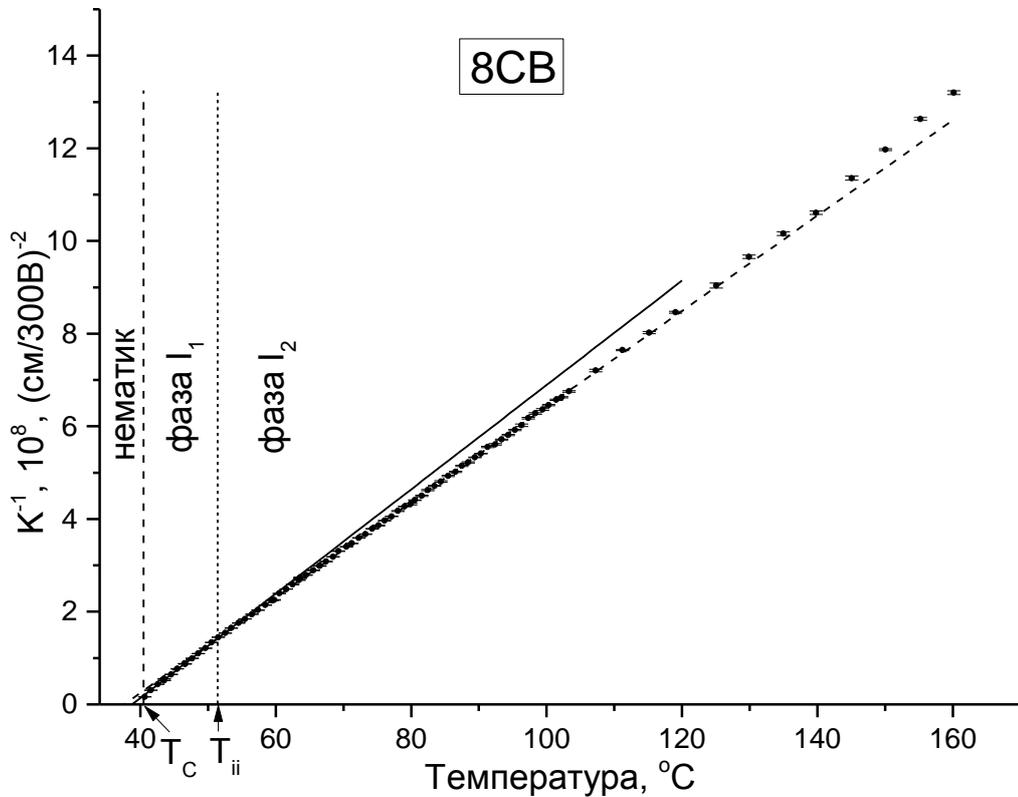


Рисунок 6.4.12: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава 8CB с указанием погрешности эксперимента. $T_C = 40.6^\circ\text{C}$.

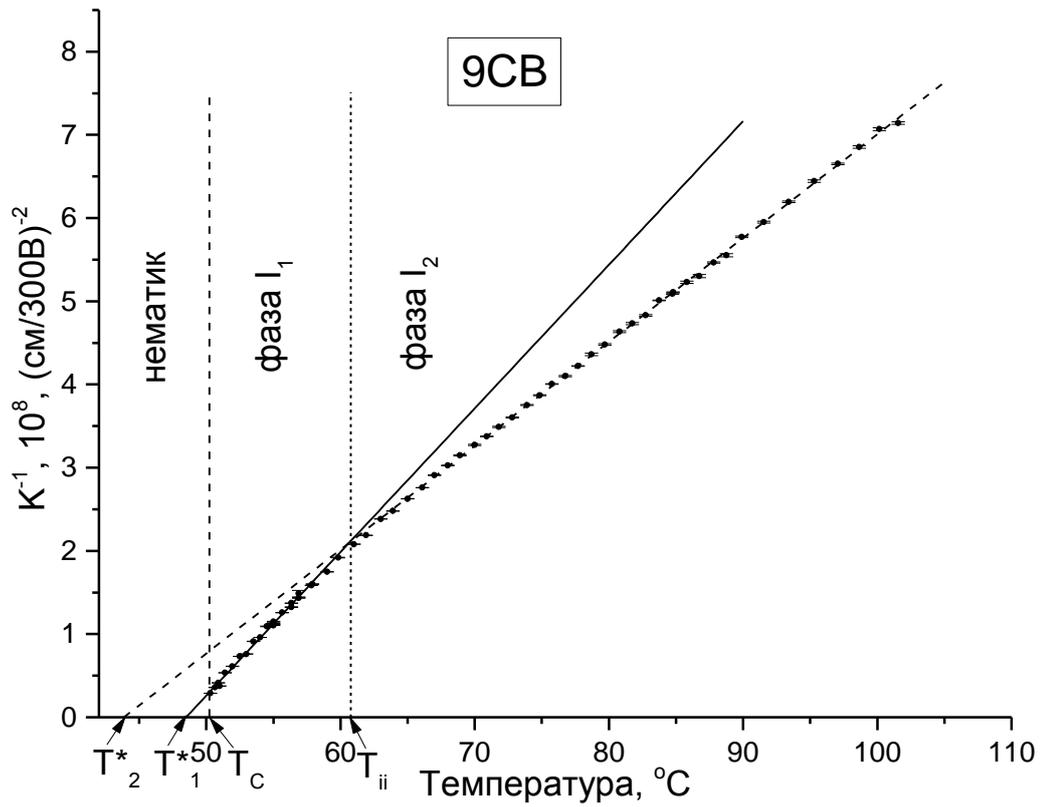


Рисунок 6.4.13: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава 9CB с указанием погрешности эксперимента. $T_C = 50.3^{\circ}\text{C}$.

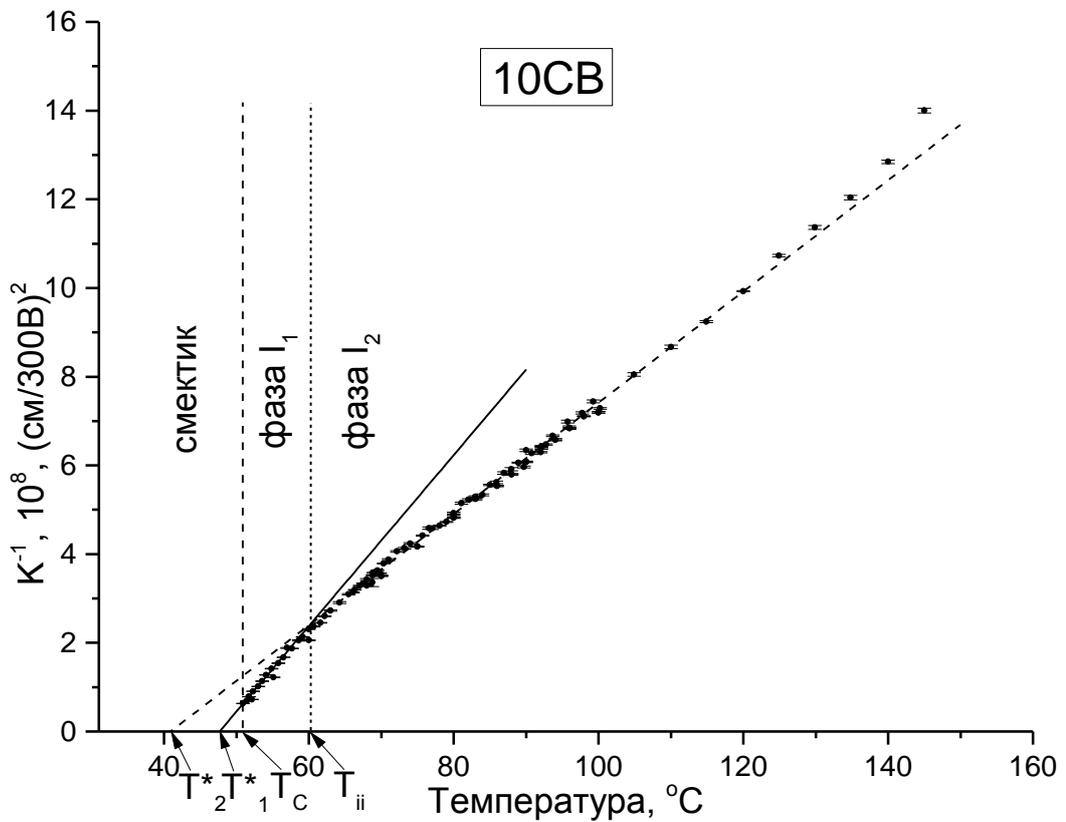


Рисунок 6.4.14: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава 10CB с указанием погрешности эксперимента. $T_C = 50.9^{\circ}\text{C}$.

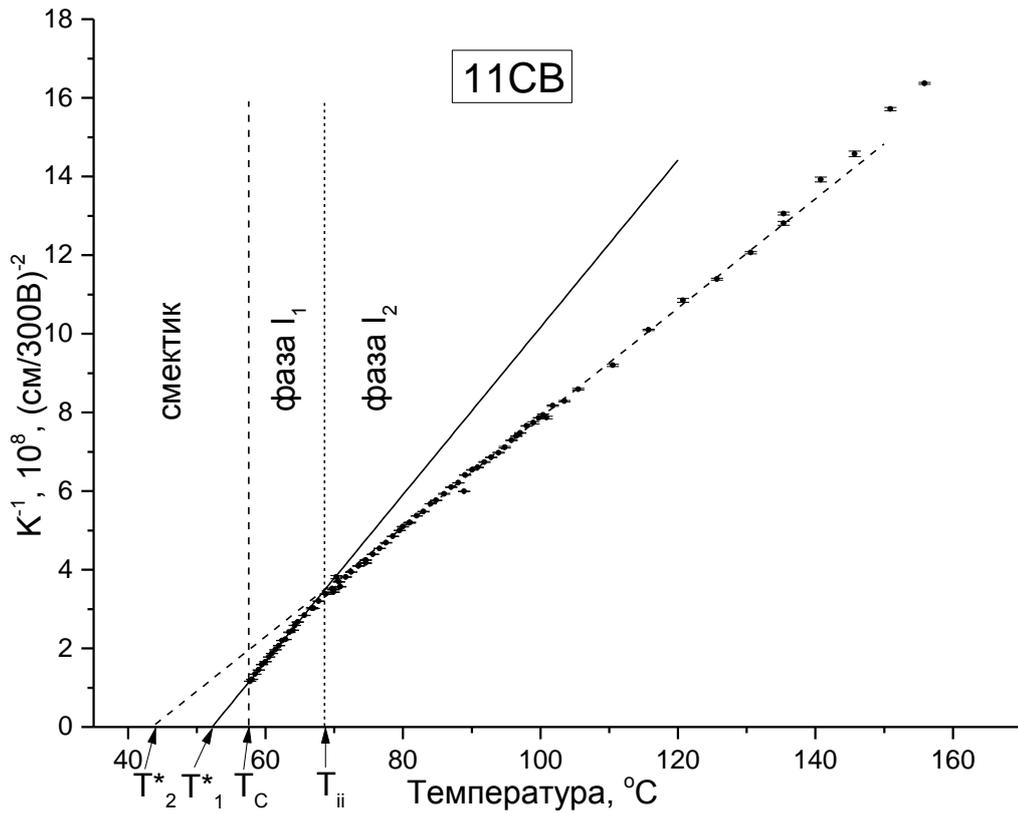


Рисунок 6.4.15: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава 11CB с указанием погрешности эксперимента. $T_C = 57.7^\circ\text{C}$.

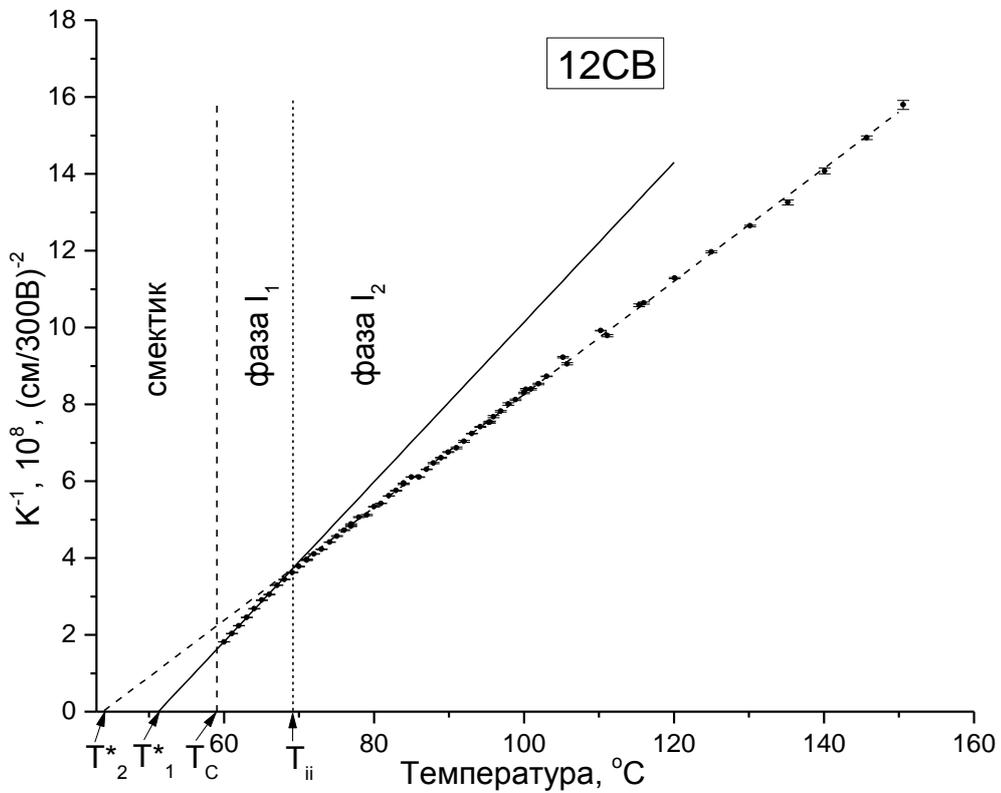


Рисунок 6.4.16: Температурная зависимость обратной константы Керра K^{-1} для изотропного расплава 12CB с указанием погрешности эксперимента. $T_C = 58.5^\circ\text{C}$.

T_{ii} делится на два прямолинейных отрезка с различными наклонами в температурных областях выше и ниже T_{ii} . Это даёт основание говорить о наличии двух изотропных фаз I_1 и I_2 с различными электрооптическими свойствами, которые имеют два собственных температурных предела T^* .

Схожее поведение температурных зависимостей постоянной Керра K обнаружено для всех исследованных гомологов ряда алкилцианбифенилов, однако оно наиболее выражено для образцов обладающих переходом смектик – изотропная фаза. Наличие сложной изотропной фазы ранее было обнаружено разными методами у низкомолекулярных мезогенных хиральных соединений [87, 88, 92]. Наличие двух изотропных фаз наблюдалось методом эффекта Керра в расплавах гребнеобразного смектического полиметилакрилата с хиральными боковыми группами обладающего мезофазой [45, 65]. Также, в рамках данной работы было обнаружено наличие схожего структурного перехода в изотропных расплавах двух нехиральных смектических образцов гребнеобразного полимера с акриловой основной цепью ЦБО-5-ПА200 и ЦБО-5-ПА572 (рисунок 6.2.7, 6.2.8). Различие макроскопических электрооптических свойств двух изотропных фаз вероятно обусловлено различием в их ближнем порядке.

Результаты электрооптических измерений и значения характеристических температур T^* для областей I_1 и I_2 приведены в таблице 6.4.1 для всех изученных образцов (5СВ, 8–12СВ) (рисунки 6.4.9 – 6.4.16).

Из наклонов прямолинейных отрезков температурной зависимости обратной постоянной Керра (рисунки 6.4.9 – 6.4.16) были определены значения $K(T-T^*)_{1,2}$, которые являются фундаментальной электрооптической характеристикой, связанной с физическими свойствами расплавов изученных образцов гомологического ряда nСВ (таблица 6.4.1). Здесь индексы 1 и 2 относятся к низкотемпературному и высокотемпературному участкам соответственно. Значения характеристических температур $T^*_{1,2}$ для областей I_1 и I_2 , как и температуры фазовых переходов также указаны в таблице 6.4.1. В таблице

можно проследить хорошо известные закономерности: повышение температур фазовых переходов и падение величины электрооптического эффекта $K(T-T^*)_{1,2}$ по мере изменения молекулы nCB (при увеличении n) за счет удлинения ее алифатического хвоста. Примечательно, что переход внутри изотропной фазы происходит у каждого гомолога при своей собственной температуре T_{ii} , она меняется в гомологическом ряду от 44.9°C для n=5, до 69.1°C для n=12, но для всех гомологов переход происходит на одинаковом удалении порядка десяти градусов от T_C . Отношение $K(T-T^*_1)/K(T-T^*_2)$, отражающее степень изменения наклона в точке перехода, систематически изменяется в ряду исследованных nCB при увеличении n от примерно 1.1 до максимальной величины порядка 1.5 (таблица 6.4.1). Величина электрооптического эффекта $\frac{K(T-T^*_2)}{K(T-T^*_1)}$, его систематическое изменение при изменении молекулярной структуры, постоянство величины $T_{ii}-T_C$ показывают, что на-

Таблица 6.4.1: Результаты электрооптических измерений для образцов nCB. T_C - температура просветления, T^*_1 и T^*_2 - температуры предельного существования изотропной фазы, T_{ii} - температура структурного перехода («изо-изо»).

Образец	T_C , °C	T^*_1 , °C	T^*_2 , °C	T_{ii} , °C	$T_{ii}-T_C$ °C	$K(T-T^*_1) \times 10^8$ (см/300В) ² К	$K(T-T^*_2) \times 10^8$ (см/300В) ² К	$\frac{K(T-T^*_2)}{K(T-T^*_1)}$
5CB(1сер.)	35.3	34.1	33.2	42.2	6.9	14.22±0.11	15.65±0.05	1.1
5CB(2сер.)	35.4	34.2	32.7	44.8	9.4	13.12±0.37	14.97±0.2	1.14
5CB(3сер.)	35.4	33.9	32.6	44.9	9.5	12.97±0.22	14.43±0.14	1.11
5CB (среднее)						13.44±0.4	15.02±0.2	1.12
8CB	40.6	38.8	37.6	51.7	11.0	8.88±0.07	9.71±0.02	1.09
9CB	50.3	48.5	43.8	60.6	10.3	5.79±0.09	8.01±0.02	1.38
10CB	50.9	47.6	40.9	60.3	9.4	5.19±0.14	7.98±0.06	1.53
11CB	57.7	52.2	43.5	68.8	11.0	4.70±0.06	7.19±0.03	1.53
12CB	58.5	51.2	43.8	69.1	11.4	4.81±0.07	6.79±0.02	1.41

блюдаемый переход не обусловлен экспериментальной погрешностью, но связан с изменением структуры и электрооптических свойств расплава при температуре T_{ii} .

Различие свойств низко- и высокотемпературных областей изотропной фазы естественно искать в особенностях молекулярной упаковки при различных температурах. Как известно, у смектиков ближний порядок в изотропной фазе характеризуется как ориентационным, так и координационным порядками[93]. С изменением температуры оба порядка изменяются по величине, при этом температурные области их существования могут быть различны.

Из общих соображений ясно, что вблизи T_c в изотропной фазе смектика должны присутствовать оба типа порядка, но при повышении температуры быстрее может исчезнуть более совершенный – координационный порядок. Известно, что именно так происходит с дальним координационным порядком в жидкокристаллической фазе[4]. Последовательность смены фаз в ЖК веществах вполне определена, например, при повышении температуры она отражает поэтапное упрощение надмолекулярной структуры: смектик-С, смектик-А, нематик, и далее уже изотропная фаза. С чем связано наличие координационного ближнего порядка в изотропном расплаве? По-видимому, его существование может быть обусловлено видом фазового перехода жидкий кристалл – изотропный расплав. Если происходит переход смектик – изотропная фаза, то в изотропной фазе присутствуют «остатки» смектического порядка в виде ближнего координационного порядка, которые исчезают при более высоких температурах при переходе изотропная фаза – изотропная фаза. Выше температуры T_{ii} в изотропном расплаве сохранится только ориентационный ближний порядок. Такие изменения ближнего порядка и отражаются на электрооптических свойствах расплава.

Отметим, что характер изменения температурной зависимости постоянной K при температуре T_{ii} у исследованных гребнеобразных полимеров с цианбифенильными боковыми группами (рисунок 6.2.5 – 6.2.8) и у низкомолекулярных аналогов их боковых мезогенных групп (nCB) (рисунок 6.4.9 –

6.4.16) представленных в данной главе, существенно различен. У низкомолекулярных веществ nCB при повышении температуры более T_{ii} угол наклона уменьшается (рисунок 6.2.5 – 6.2.8), а у высокомолекулярных соединений наоборот – возрастает (рисунок 6.4.9 – 6.4.16).

Ключевыми моментами, ответственными за величину и температурную зависимость постоянной Керра в расплаве алкилцианбифенилов [89], являются дипольный момент молекулы и специфический характер молекулярной упаковки, связанный с этим диполем. Большой дипольный момент молекулы, обусловленный тройной связью группы $-CN-$, равен 5 Д. Его направление практически совпадает с геометрической осью молекулы. Соседние диполи, взаимодействуя, вынуждают молекулы nCB ориентироваться антипараллельно, поскольку именно такая ориентация энергетически выгодна (рисунок 6.4.17). Методами нейтронного и рентгеновского рассеяния было установлено, что в алкил- и алкоксицианбифенилах слоистая структура образована двойным молекулярным слоем с частичным перекрытием слоев. Так, для смектика 8CB длина молекулы равна 17.5-18.2 Å, а толщина смектического слоя, как следует из эксперимента, существенно больше - 31.2Å [94].

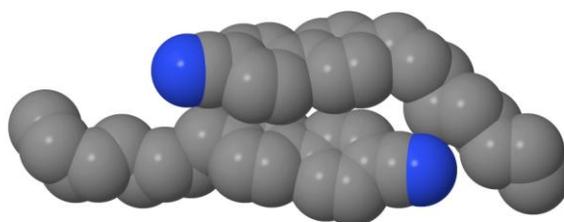


Рисунок 6.4.17: Схема квази-димеризации молекул алкилцианбифенилов в нематической фазе с антипараллельной ориентацией дипольных моментов. Показан результат моделирования методом молекулярной динамики объемной фазы; атомы водорода не показаны для упрощения рисунка [96].

В работе [95] также было найдено, что толщина слоя у 8-го гомолога nCB равна 31 Å, а вследствие удлинения алкильного хвоста молекул в гомологическом ряду она возрастает до 42 Å у 14-го гомолога. Наиболее выражена антипараллельность молекул в смектической фазе, но обнаружена она и в

нематической фазе, хотя корреляционная длина, характеризующая латеральную корреляцию молекулярных ядер для таких структур в нематике существенно меньше.

В работе [96] методом молекулярной динамики был выполнен расчет и представлены результаты моделирования для объемной фазы из 3000 молекул 8СВ; использовалась модель объединенных атомов с модифицированными потенциалами. Была рассчитана ориентационная корреляционная функция $G_1^{\mu}(\mathbf{r})$, задающая пространственную ориентацию молекулярных диполей, которая определена как $G_1^{\mu}(\mathbf{r}) = \langle \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j) \rangle_{ij} / \langle \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{ij}) \rangle_{ij}$, здесь \mathbf{r} – вектор, соединяющий выбранные молекулы, $\boldsymbol{\mu}_i$, $\boldsymbol{\mu}_j$ – единичные вектора молекулярного диполя. Функция ориентационного порядка $G_1^{\mu}(\mathbf{r})$ может принимать как положительные, так и отрицательные значения, поскольку она чувствительна к полярности (направлению) соседних диполей. Расчет показывает [96], что при малых величинах \mathbf{r} порядка 4.5 Å, что соответствует первой координационной оболочке, значения функции отрицательны, поскольку большая часть соседей ориентирована антипараллельно. Важно отметить, что эта закономерность выполняется во всех фазах, включая изотропную, однако в смектической фазе доля ближайших молекул с антипараллельной ориентацией заметно выше. Следовательно, если в изотропной фазе низкомолекулярного смектического nСВ ниже температуры T_{ii} присутствует координационный (квазисмектический) ближний порядок, то он должен усиливать антипараллельную корреляцию молекулярных диполей. В результате эффективный дипольный момент уменьшается, также уменьшается и постоянная Керра, что приводит к наблюдаемому в эксперименте излому температурной зависимости K . У смектических гребнеобразных полимеров (Глава 6.2) дипольные боковые группы закреплены на спейсерах, и для них разворот в антипараллельную конфигурацию при формировании слоевого координационного ближнего порядка практически невозможен. Более того, архитектура гребнеобразной макромолекулы создает предпосылки для выстраивания со-

седних боковых групп, а значит и диполей, параллельно друг другу. Именно поэтому возникновение и усиление квазисмектического ближнего порядка в изотропном расплаве такого полимера может стимулировать увеличение эффективного дипольного момента и возрастание постоянной Керра. Это в результате и приводит к излому температурной зависимости $K^{-1}(T)$ полимера (рисунок 6.2.7, 6.2.8) в направлении, обратном излому $K^{-1}(T)$ низкомолекулярного ЖК (рисунок 6.4.9 – 6.4.16).

Свойства алкилцианбифенилов исследовались разными методами, об этом сказано в литературном обзоре диссертационной работы, раздел 2.2. Наблюдалось ли ранее особенности в свойствах изотропной фазы, аналогичные переходу изотропная фаза – изотропная фаза? Здесь надо отметить, что в некоторых работах аномалии в температурных зависимостях двойного лучепреломления в магнитном и электрическом полях и светорассеяния были зафиксированы в непосредственной близости от температуры T_C , на интервале порядка 1-2 градусов. Эти отклонения носили характер плавно нарастающих отклонений от прямой линии, как, например, в работе[25]. Отмечены они и в наших экспериментах у образца 5СВ (см. вставку к рисунку 6.4.9). Эти особенности связаны, по-видимому, с резким нарастанием флуктуаций порядка из-за близости перехода в жидкокристаллическую фазу. В то же время излом температурной зависимости $K(T)$ на удалении порядка 10 градусов выше T_C имеет иную природу. Он наиболее заметен у смектиков, проявляется как в полимерах, так и в низкомолекулярных веществах, и связан с изменением ближнего порядка в расплаве.

Сложная изотропная фаза, содержащая признаки перехода «изо-изо», впервые была обнаружена методом электрического двойного лучепреломления в гребнеобразных жидкокристаллических хиральных полимерах[45, 65]. Результаты настоящей работы показывают, что подобные переходы могут существовать и в нехиральных жидкокристаллических системах, включая расплавы гребнеобразных мезогенных полимеров и расплавы, образованные низкомолекулярными аналогами боковых мезогенных групп этих полимеров.

Следовательно, такие характеристики молекулярной структуры, как хиральность или наличие основной полимерной цепи не обязательно коррелируют с существованием перехода в изотропной фазе. Вместе с тем, важным признаком перехода в изотропно-жидкой фазе данного вещества может являться наличие у него смектической мезофазы.

6.5 Выводы раздела 6.

- В широком интервале температур измерены температурные зависимости постоянных Керра в изотропных расплавах четырех фракций гребнеобразного акрилового ЖК полимера со степенями полимеризации 15, 86, 200 и 572 и в расплавах шести гомологов ряда 4-*n*-алкил-4'-цианбифенилов (*n*CB, *n*=5, 8, 9, 10, 11, 12), являющихся аналогами боковых групп полимера.
- Для всех исследованных гомологов алкилцианбифенилов и для смектических полимеров установлено, что зависимость обратной постоянной Керра $1/K$ от температуры может быть аппроксимирована двумя прямыми отрезками с разными наклонами. Тот факт, что резкое изменение угла наклона температурной зависимости $1/K$ ясно выражено именно в смектических веществах, как низкомолекулярных, так и полимерных, хорошо согласуется с предположением о том, что причиной такого эффекта является переход между изотропной фазой с ближним ориентационным порядком и изотропной фазой с ближним ориентационным и координационным порядками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в диссертационной работе результаты подтверждают представления об изотропно – жидкой фазе как о сложном, во многом еще неизученном, несмотря на колоссальный прогресс современной науки, виде конденсированного состояния. Автор надеется, что опубликованные экспериментальные результаты послужат полезным материалом для дальнейших исследований структуры и свойств изотропной жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкие кристаллы. Liquid Crystals. / Чандрасекар С. -- Москва: Мир, 1980. Liquid Crystals. -- 344 с.
2. Физика жидких кристаллов. / де Жен П.-- Москва: МИР, 1977. -- 400 с.
3. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. / Блинов Л.М. -- Москва: ЛИБРОКОМ, 2013. -- 480 с.
4. Введение в физику жидких кристаллов. / Сонин А.С. -- Москва: Наука, 1983. -- 320 с.
5. Brennett G.M., Jones B. Mesomorphism and Polymorphysm of Some p-Alkoxybenzoic and p-Alкохycinamic Acids // Journal of the Chemical Society. -- 1939. -- Т. 2. -- С. 420-425.
6. Kato T., Mizoshita N., Kishimoto K. Functional Liquid-Crystalline Assemblies: Self-Organized Soft Materials // Angewandte Chemie Int. Ed. -- 2006. - - Т. 45, № 1. -- С. 38-68.
7. Шибаев В.П. Жидкокристаллические полимеры - прошлое, настоящее и будущее // Жидкие кристаллы и их практическое использование. -- 2006. -- Т. 17, № 3. -- С. 12-68.
8. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. / Платэ Н.А., Шибаев В. П. -- Москва: Химия, 1980. -- 304 с.
9. Жидкокристаллический порядок в полимерах. / Блюмштейн А. -- Москва: Мир, 1981. -- 352 с.
10. Oweimreen G.A., Morsy M.A. DSC studies on p-(n-alkyl)-p'-cyanobiphenyl (RCB's) and p-(n-alkoxy)-p'-cyanobiphenyl (ROCB's) liquid crystals // Thermochimica Acta. -- 2000. -- Т. 346. -- С. 37-47.
11. Vorländer D., Walter R. Die mechanisch erzwungene Doppelbrechung der amorphen Flüssigkeiten im Zusammenhang mit der molekular Gestalt // Zeitschrift für Physikalische Chemie. -- 1925. -- Т. 118. -- С. 1-30.

12. Zador-Kahn J. Birefringence magnetique du PAA a des temperatures superieures au point de disparition de l'etat mesomorfe // Comptes Rendus. -- 1930. -- Т. 190. -- С. 672-741.
13. Цветков В.Н. Магнитное и динамическое двулучепреломление в изотропной фазе веществ, способных к образованию жидких кристаллов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. -- 1944. -- Т. 14, № 1-2. -- С. 35-45.
14. Stinson T.W., Litster J.D. Pretransitional phenomena in the isotropic phase of a nematic liquid crystal // Physical Review Letters. -- 1970. -- Т. 25, № 8. -- С. 503-506.
15. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. / Вукс М.Ф. -- Ленинград: Издательство Ленинградского университета, 1984. -- 334 с.
16. Рюмцев Е.И., Полушин С.Г., Тарасенко К.Н., Ковшик А.П. Равновесные и динамические электрооптические свойства нематической и изотропной фаз 4-н-алкокси-4'-цианобифенилов // Журнал Физической Химии. -- 1995. -- Т. 69, № 5. -- С. 940-943.
17. Цветков В.Н., Рюмцев Е.И. Предпереходные явления и электрооптические свойства жидких кристаллов // Кристаллография. -- 1968. -- Т. 13. -- С. 290-294.
18. Coles H.J., Jennings B.R. Static and optical Kerr effect in the nematogen M.B.V.A. // Molecular Physics. -- 1976. -- Т. 31, № 2. -- С. 571-580.
19. Filippini J.C., Poggi Y. Action of impurities on the Kerr effect of p-methoxybenzylidene p-n-butylaniline // Physics Letters A. -- 1974. -- Т. 49, № 4. -- С. 291-292.
20. Wong G. K. L., Shen Y. R. Optical-field-induced ordering in the isotropic phase of a nematic liquid crystal // Physical Review Letters. -- 1973. -- Т. 30, № 19. -- С. 895-897.

21. Coles H.J. Laser and Electric Field Induced Birefringence Studies on the Cyanobiphenyl Homologues // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. -- 1978. -- T. 49, № 3. -- C. 67-74.
22. Coles H.J. The Laser and Electrical Kerr Effect in Pentyloxy - Cyanobiphenyl // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. -- 1978. -- T. 41, № 9. -- C. 231-237.
23. Yamamoto R., Ishihara S., Hayakawa S., Morimoto K. The Kerr constants and relaxation times in the isotropic phase of nematic homologous series // *Physics Letters*. -- 1978. -- T. 69A, № 4. -- C. 276-278.
24. Yamamoto R., Ishihara S., Hayakawa S., Morimoto K. The Even-odd effect in the Kerr effect for nematic homologous series // *Physics Letters*. -- 1977. -- T. 60A, № 5. -- C. 414-416.
25. Dunmur D.A., Tomes A.E. The Pretransitional Kerr Effect in 4-n-Pentyl-4'-Cyanobiphenyl // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. -- 1981. -- T. 76, № 3-4. -- C. 231-240.
26. Zink H., De Jeu W.H. A Light-Scattering Study of Pretransitional Behavior Around the Isotropic-Nematic Phase Transition in Alkylcyanobiphenyls // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. -- 1985. -- T. 124, № 1. -- C. 287-304.
27. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. / Анисимов М. А. -- Москва: Наука, 1987. -- 272 с.
28. Coles H.J., Jennings B.R. The optical and electrical Kerr effect in 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl // *Molecular Physics*. -- 1978. -- T. 36, № 6. -- C. 1661-1673.
29. Blachnik N., Knepe H., Schneider F. Cotton-Mouton constants and pretransitional phenomena in the isotropic phase of liquid crystals // *Liquid Crystals*. -- 2000. -- T. 27, № 9. -- C. 1219-1227.
30. Shu-lin Z., Zheng-yu P., Jin W., Tie-han S., Nai-qiang W. Pretransitional Behavior of 8-12 CB // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. -- 1983. -- T. 91, № 3-4. -- C. 295-307.

31. Strazielle C., Coles H.J. Depolarized light scattering studies of the nematogen pentyl cyanobiphenyl // *Journal de physique Paris*. -- 1979. -- Т. 40, № 9. -- С. 895-900.
32. Moses T., Reeves J., Pirondi P. Fluctuations near a phase transition in liquid crystals // *American Journal of Physics*. -- 2007. -- Т. 75, № 3. -- С. 220-225.
33. Pouligny B., Lalanne J.R. Anomalous behavior of the optical Kerr constant of nematogens far above the nematic-isotropic transition // *Physical Review A*. -- 1982. -- Т. 26, № 6. -- С. 3679-3682.
34. Pursey H. Kerr effect in polymers // *Nature*. -- 1970. -- Т. 227. -- С. 834.
35. Eich M., Ullrich K., Wendorff J.H., Ringsdorf H. Pretransitional phenomena in the isotropic melt of a mesogenic side chain polymer // *Polymer*. -- 1984. -- Т. 25. -- С. 1271-1276.
36. Fuhrmann T., Hosse M., Lieker I., Ruèbner J., Stracke A., Wendorff J.H. Frustrated liquid crystalline side group polymers for optical storage // *Liquid Crystals*. -- 1999. -- Т. 26, № 5. -- С. 779-786.
37. Агафонов М. А. Эффект Керра в изотропной фазе низкомолекулярных и полимерных жидких кристаллов. - Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Ленинград, 1987.
38. Rjuntsev E.I., Polushin S.G., Tarasenko K.N. Rotation relaxation in a side chain liquid crystal polymer in the vicinity of the nematic-isotropic transition temperature // *Liquid Crystals*. -- 1996. -- Т. 21, № 6. -- С. 777-782.
39. Полушин С.Г., Мельников А.Б., Полушина Г.Е., Барматов Е.Б., Шибяев В.П., Лезов А.В., Рюмцев Е.И. Электрооптические и гидродинамические свойства ионогенных жидкокристаллических сополимеров в растворах и расплавах // *Высокомолекулярные соединения*. -- 2001. -- Т. 43, № 5. -- С. 1-9.
40. Полушин С.Г., Филиппов С.К., Барматов Е.Б., Пибалк Д.А., Рюмцев Е.И. Эффект Керра в изотропной фазе полимеров с мезогенными боковыми группами // *Доклады Академии Наук*. -- 2005. -- Т. 405, № 5. -- С. 634-637.

41. Рюмцев Е.И., Агафонов М.А., Цветков В.Н. Предпереходные явления и электрическое двойное лучепреломление в изотропной фазе жидкокристаллического полимера с мезогенными группами в боковой цепи // Высокомолекулярные соединения. -- 1987. -- Т. (А) XXIX, № 5. -- С. 1091-1095.
42. Reys V., Dormoy Y., Gallani J., Martinoty P., Le Barny P., Dubois J. Short-Range-Order Effects in the Isotropic Phase of a Side-Chain Polymeric Liquid Crystal // Physical Review Letters. -- 1988. -- Т. 61, № 20. -- С. 2340-2343.
43. Полушин С.Г., Рогожин В.Б., Рюмцев Е.И., Лезов А.В. Эффект Керра в окрестности перехода из изотропной в смектическую-А фазу // Журнал Физической Химии. -- 2006. -- Т. 80, № 7. -- С. 1-6.
44. Mukherjee P.K., Pleiner H., Brand H.R. Simple Landau model of the smectic-A-isotropic phase transition // European Physical Journal E. -- 2001. -- Т. 4, № 3. -- С. 293-297.
45. Polushin S., Rogozin V., Beloborodov I., Rjuntsev E., Kozlovsky M. Existence of Two Different Isotropic Phases as a Reason for Bistable Phase Behavior of an LC Side-Chain Polymethacrylate // Macromolecular Rapid Communications. -- 2008. -- Т. 29, № 3. -- С. 224-228.
46. Kozlovsky M., Jungnickel B.-J., Ehrenberg H. Bistable Phase Behavior and Kinetics of Nonisothermal Mesophase Formation in a Chiral Side Chain Polymethacrylate // Macromolecules. -- 2005. -- Т. 38, № 7. -- С. 2729-2738.
47. Рогожин В.Б., Лезов А.В., Полушин С.Г., Рюмцев Е.И. Влияние микрофазового разделения на электрооптические свойства изотропных расплавов термотропных жидких кристаллов // Журнал Физической Химии. -- 2011. -- Т. 85, № 11. -- С. 2005-2010.
48. Brazhkin V.V., Katayama Y., Kondrin M.V., Hattori T., Lyapin A.G., Saitoh H. AsS Melt Under Pressure: One Substance, Three Liquids // Physical Review Letters. -- 2008. -- Т. 100, № 14.

49. Katayama Y., Mizutani T., Utsumi W., Shimomura O., Yamakata M., Funakoshi K.-I. A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus // *Nature*. -- 2000. -- T. 403, № 6766. -- C. 170-173.
50. Rzoska S., Ziolo J., Drozd-Rzoska A., Tamarit J., Veglio N. New evidence for a liquid-liquid transition in a one-component liquid // *Journal of Physics: Condensed Matter*. -- 2008. -- T. 20. -- C. 244124.
51. Dodge M.R., Vij J.K., Cowling S.J., Hall A.W., Goodby J.W. Dielectric spectroscopy of the twist grain boundary phase and smectic - like behaviour in the Isotropic Phase // *Liquid Crystals*. -- 2005. -- T. 32, № 8. -- C. 1045-1051.
52. Glandt C.A., Toh H.K., Gillham J.K., Boyer R.F. Effect of Dispersity on the $T_{II}(>T_g)$ Transition in Polystyrene // *Journal of Applied Polymer Science*. -- 1976. -- T. 20. -- C. 1277-1288.
53. Stadnicki S.J., Gillham J.K., Boyer R.F. The $T_{II}(>T_g)$ Transition of Atactic Polystyrene // *Journal of Applied Polymer Science*. -- 1976. -- T. 20. -- C. 1245-1275.
54. Boyer R.F. Pressure Dependence of Secondary Transitions in Amorphous Polymers. 1. T_{II} for Polystyrene, Poly(vinyl acetate), and Polyisobutylene // *Macromolecules*. -- 1981. -- T. 14, № 2. -- C. 376-385.
55. Boyer R.F., Miller R.L. Correlation of Liquid-State Compressibility and Bulk Modulus with Cross-Sectional Area per Polymer Chain // *Macromolecules*. -- 1984. -- T. 17, № 3. -- C. 365-369.
56. Лобанов А.М., Френкель С.Я. К вопросу о природе так называемого перехода "жидкость-жидкость" в расплавах полимеров // *Высокомолекулярные соединения*. -- 1980. -- Т. (А) XXII, № 5. -- С. 1045-1057.
57. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченков А.С. Применение модуляции эллиптической поляризации света для исследования электрического двойного лучепреломления растворов полимеров в импульсных полях // *Высокомолекулярные соединения*. -- 1983. -- Т. (А) XXV, № 6. -- С. 1327-1330.

58. Активные вещества в косметологии. Фотозащитные соединения, ФЗС-1. -- 2012. -- URL: <http://cosmetikamoya.ru/fotozaschitnyie-soedineniya/fzs-1.html>.
59. Яшкова Е.В., Насибулин А.А., Волкова Т.Г., Киселев М.Р., Соболева Ю.В., Сырбу С.А., Захряпа А.В., Рогожин В.Б., Полушин С.Г., Комолкин А.В., Клюев М.В. Изучение мезоморфизма сложных эфиров п-(N-глюкозилиден)аминобензойной кислоты // Жидкие кристаллы и их практическое использование. -- 2013. № 1 (43). -- С. 20-27.
60. Патент РФ № 2529022 от 14 декабря 2012г. Клюев М.В., Яшкова Е.В., Насибулин А.А. «Способ получения сложных эфиров п-(N-глюкозиден)аминобензойной кислоты».
61. Жидкокристаллические материалы. / Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. -- Москва: Химия, 1989. -- 289 с.
62. Полушин С.Г., Захряпа А.В., Комолкин А.В., Рогожин В.Б., Волкова Т.Г., Насибулин А.А., Соболева Ю.В. Использование эффектов ближнего порядка в изотропных расплавах для прогноза термотропного мезоморфизма. VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Иваново, 25 - 28 сентября 2012г. Тезисы докладов. -- С. 208.
63. Zhou X., Narayanan T., Li Q. New mesogen with thermotropic cubic phase: 3,4,5 - tris - (11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16 - tridecafluorohexadecyloxy)benzoic acid // Liquid Crystals. -- 2007. -- Т. 34, № 11. -- С. 1243-1248.
64. Tian L., Goodby J.W., Görtz V., Gleeson H.F. The magnitude and temperature dependence of the Kerr constant in liquid crystal blue phases and the dark conglomerate phase // Liquid Crystals. -- 2013. -- Т. 40, № 11. -- С. 1446-1454.
65. Рогожин В.Б., Полушин С.Г., Белобородов И.В., Рюмцев Е.И.,

- Козловский М.В. Эффект Керра в изотропном расплаве смектического полиметилакрилата с хиральными боковыми группами // Жидкие кристаллы и их практическое использование. -- 2007. № 2 (20). -- С. 83-91.
66. Химическая энциклопедия. Под ред. Зефиоров Н. С. -- Москва: Большая Российская Энциклопедия, 1995. -- 641 с.
67. Энциклопедия полимеров. Под ред. Кабанов В. А. -- Москва: Советская энциклопедия, 1977. -- 575 с.
68. Physical Properties of Polymers. Handbook (Second Edition). / Mark J.E. -- Cincinnati, Ohio: Polymer Research Center and Department of Chemistry, University of Cincinnati, 2007. -- 1080 с.
69. Жесткоцепные полимерные молекулы. / Цветков В.Н. -- Ленинград: Наука, 1986. -- 380 с.
70. Полушин С.Г., Рогожин В.Б., Захряпа А.В., Рюмцев Е.И. Электрическое двойное лучепреломление в расплаве полистирола // Доклады Академии Наук. -- 2011. -- Т. 438, № 1. -- С. 59-61.
71. Структура макромолекул в растворах. / Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. -- Москва: Наука, 1964. -- 720 с.
72. Физико-химия полимеров. / Тагер А.А. -- Москва: Научный мир, 2007. -- 576 с.
73. Krigbaum W.R., Carpenter D.K. The configuration of polymer molecules: polystyrene in cyclohexane // Journal of Physical Chemistry. -- 1955. -- Т. 59, № 11. -- С. 1166-1172.
74. Inoue T., Uematsu T., Yamashita Y., Osaki K. Significance of the longest rouse relaxation time in the stress relaxation process at large deformation of entangled polymer solutions // Macromolecules. -- 2002. -- Т. 35, № 12. -- С. 4718-4724.
75. Inoue T. On the relationship between viscoelastic segments and Kuhn segments; strain-induced chain orientation in fast deformation // Macromolecules. -- 2006. -- Т. 39, № 13. -- С. 4615-4618.

76. Outer P., Carr C.I., Zimm B.H. Light Scattering Investigation of the Structure of Polystyrene // *The Journal of Chemical Physics*. -- 1950. -- Т. 18, № 6. -- С. 830.
77. Krigbaum W.R., Flory P.J. Statistical mechanics of dilute polymer solutions. IV. Variation of the osmotic second coefficient with molecular weight // *Journal of the American Chemical Society*. -- 1953. -- Т. 75, № 8. -- С. 1775-1784.
78. Высокомолекулярные соединения. / Семчиков Ю. Д.: Академия, 2006. -- 368 с.
79. Цветков В.Н., Бычкова В.Е., Саввон С.М., Некрасов И.К. Внутримолекулярные взаимодействия и сегментная анизотропия цепных молекул в растворе // *Высокомолекулярные соединения*. -- 1959. -- Т. 1. -- С. 1407-1415.
80. Полушин С.Г., Захряпа А.В., Рогожин В.Б., Рюмцев Е.И. Температурная зависимость ближнего ориентационного порядка в расплаве полистирола // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. -- 2010. № 4 (34). -- С. 77-82.
81. Костромин С.Г., Шибает В.П., Gebner U., Sackovic H., Springer J. Выделение и изучение олигоакрилатов с 4-цианобифенильными мезогенными группами // *Высокомолекулярные соединения*. -- 1996. -- Т. А (38), № 9. -- С. 1566-1575.
82. Полушин С.Г., Рогожин В.Б., Захряпа А.В., Рюмцев Е.И., Бойко Н.И. Структурный переход в изотропной фазе смектического полиакрилата // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. -- 2012. № 4 (42). -- С. 81-85.
83. Рюмцев Е.И., Полушин С.Г., Тарасенко К.Н., Мандрыко Е.С. Электрическое двойное лучепреломление в изотропной фазе жидкокристаллического гребнеобразного полимера // *Оптический Журнал*. -- 1997. -- Т. 64, № 5. -- С. 31-36.

84. Егоров В.М., Полушин С.Г., Рогожин В.Б., Фискевич Т.С., Шаков А.Р. Электрооптические свойства и ближний порядок в изотропном расплаве смектических гребнеобразных полимеров. Седьмая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 17-20 октября 2011г. Тезисы докладов. -- С. 72.
85. Zakhryapa A.V., Rogozhin V.B., Rjuntsev E.I., Egorov V.M., Polushin S.G. Structural transitions in the isotropic phase of smectic comb-like polymers. European Polymer Congress - "EPF-2013", Pisa (Italy), 16-21 June 2013. Book of abstracts. -- P. 2-151.
86. Полимеры и биополимеры с точки зрения физики. / Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. -- Долгопрудный: Интеллект, 2010. -- 304 с.
87. Nishiyama I., Yamamoto T., Yamamoto J., Yokoyama H., Goodby J.W. Molecular Design Controlling Smectic Stability and Clinicity // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. -- 2005. -- Т. 439, № 1. -- С. 55/[1921]-70/[1936].
88. Goodby J.W., Petrenko A., Hird M., Lewis R.A., Meier J., Jones J.C. Liquid-crystalline Abrikosov flux phase with an antiferroelectric structure // *Chemical Communications*. -- 2000. № 13. -- С. 1149-1150.
89. Полушин С.Г., Захряпа А.В., Рогожин В.Б., Полушина Г.Е., Шевлягин А.А., Палёнов М.Е., Коломиец И.П., Комолкин А.В., Рюмцев Е.И. Электрооптические свойства изотропных расплавов смектических 4-н-алкил-4'-цианбифенилов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. -- 2014. -- Т. 14, № 3. -- С. 27-34.
90. Gray G.W., Harrison K.J., Nash J.A. New family of nematic liquid crystals for displays // *Electronics Letters*. -- 1973. -- Т. 9, № 6. -- С. 130-131.
91. Bischofberger T., Yu R., Shen Y.R. Measurements of dc Kerr Constants for a Homologous Series of Nematic Compounds // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. -- 1977. -- Т. 43, № 3-4. -- С. 287-294.

92. Cowling S.J., Hall A.W., Goodby J.W. Effect of terminal functional group size on ferroelectric and antiferroelectric properties of liquid crystals // *Liquid Crystals*. -- 2005. -- Т. 32, № 11. -- С. 1483-1498.
93. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. / Блинов Л.М. -- Москва: Наука, 1978. -- 384 с.
94. Brownsey G.J., Leadbetter A.J. Incommensurate coexistent density fluctuations in liquid-crystal phases of cyano compounds // *Physical Review Letters*. -- 1980. -- Т. 44, № 24. -- С. 1608-1611.
95. Urban S., Przedmojski J., Czub J. X - ray studies of the layer thickness in smectic phases // *Liquid Crystals*. -- 2005. -- Т. 32, № 5. -- С. 619-624.
96. Palermo M.F., Pizzirusso A., Muccioli L., Zannoni C. An atomistic description of the nematic and smectic phases of 4-n-octyl-4' cyanobiphenyl (8CB) // *The Journal of Chemical Physics*. -- 2013. -- May 28. -- Т. 138, № 20. -- С. 204901[1]-204901-[16].