

УДК 532.782:538.91

С. Г. Полушин, В. Б. Рогожин, А. В. Захряпа, Е. И. Рюмцев, Н. И. Бойко*

СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД В ИЗОТРОПНОЙ ФАЗЕ СМЕКТИЧЕСКОГО ПОЛИАКРИЛАТА

STRUCTURAL TRANSITION IN ISOTROPIC PHASE OF SMECTIC POLYACRYLATE

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1. E-mail: polushin@land.ru

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический
факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1

Исследовано электрическое двойное лучепреломление (эффект Керра) в расплаве гребнеобразного полимера с акриловой основной цепью и мезогенными цианобифенильными боковыми группами выше температуры фазового перехода смектик – изотропная фаза. Обнаружено скачкообразное изменение температурной зависимости постоянной Керра, обусловленное изменением ближнего ориентационного порядка при переходе изотропная фаза – изотропная фаза.

Ключевые слова: эффект Керра, изотропная фаза, гребнеобразный полимер, смектик.

The electric birefringence (Kerr effect) in the melt of a comb-like polymer with acrylate main chain and mesogenic cyanobiphenyl side groups was investigated above smectic – isotropic phase transition temperature. It was revealed that the Kerr constant temperature dependence changes abruptly owing to changes in short-range orientation order at isotropic – isotropic phase transitions.

Key words: Kerr effect, isotropic phase, comb-like polymer, smectic.

Введение

У термотропных жидкокристаллических полимеров, так же как и у низкомолекулярных веществ, наблюдается явление жидкокристаллического полиморфизма, то есть в веществе могут существовать различные жидкокристаллические фазы, каждая в своем температурном интервале, отделенные одна от другой фазовыми переходами [1, 2]. Это хорошо известное явление, которое успешно исследуют различными методами благодаря сопровождающим такие переходы изменениям физических свойств среды и ее анизотропии. Полиморфизм изотропно-жидкой фазы мезогенов, по видимому, также существует, но он практически не изучен из-за весьма малой величины соответствующих физических эффектов. Реальность переходов изотропная фаза – изотропная фаза была показана для простых веществ [3]. Известны единичные исследования, в которых обнаружено наличие перехода внутри изотропной фазы мезогенных веществ. При этом, за исключением наших работ, посвященных эффекту Керра в мезогенном сополимере без ЖК-фазы [4] и в хиральном смектическом гомополимере [5, 6], никогда специально не исследовались свойства таких переходов, не анализировались причины их возникновения. Так, в работе [7] на основе целой гаммы вновь синтезированных низкомолекулярных хиральных ЖК-изомеров показано появление сложных смектических фаз, таких, например, как смектическая TGB, при этом калориметрия по-

постоянной Керра K производились как при повышении температуры, так и при ее понижении. При каждом измерении постоянной K образец предварительно термостатировался в течение 15 – 20 минут. Зависимость K от температуры T полностью воспроизводилась; температурного гистерезиса K или деструкции образца не наблюдалось. Измерение эффекта Керра производили с использованием импульсного прямоугольного электрического поля напряженностью E до $1,5 \times 10^3$ В/см с длительностью импульса до 100 мс при численном отношении времени между импульсами к продолжительности импульса ≥ 200 . Использовалась высокочувствительная компенсационная методика измерения двулучепреломления с применением модулятора эллиптической поляризации света. Величина индуцированного электрическим полем двойного лучепреломления Δn_E связана с постоянной Керра K и напряженностью электрического поля E законом Керра: $\Delta n_E = KE^2$. Нами было установлено, что при всех температурах в изотропной фазе полимера ЦБО-5-ПА закон Керра выполнялся, это позволило экспериментально определить постоянную Керра K . Величина постоянной K для каждой температуры определялась из угла наклона зависимости Δn_E от E^2 .

Результаты измерений зависимости K от T в изотропной фазе на интервале температур 60 °С представлены на рис. 2. При охлаждении полимер склонен переохлаждаться значительно ниже температуры T_c , поэтому значительная часть кривой $K(T)$ при низких температурах была получена в метастабильном состоянии. Именно в этой области температур происходит очень сильный рост K при понижении температуры, что не характерно для смектиков.

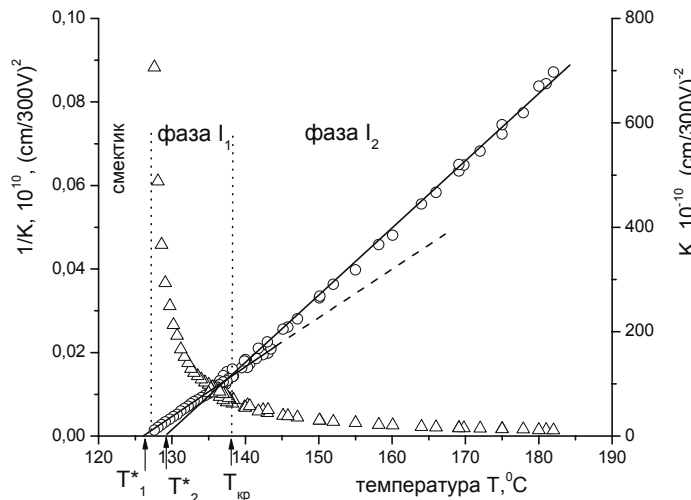


Рис. 2. Температурная зависимость постоянной Керра K (треугольники) и ее обратной величины (кружки) в изотропном расплаве полимера ЦБО-5-ПА

Особенностью полученных электрооптических данных является то, что вблизи температуры $T_{кр} = 138$ °С свойства расплава изменяются, и зависимость $1/K = f(T)$ делится на два отрезка с разными наклонами в температурных областях выше и ниже $T_{кр}$. На этом основании можно говорить о наличии двух изотропных фаз I_1 и I_2 , имеющих два различных температурных предела T^* ; их значения составили $T_1^* = 126,3$ и $T_2^* = 129,4$ °С. Такое поведение изотропного расплава мезогена ранее наблюдалось только у хирально-

го гребнеобразного полимера [5, 6]. Эти фазы, по-видимому, различаются характером молекулярной упаковки или ближнего порядка.

Были выполнены калориметрические измерения полимера ЦБО-5-ПА, рис. 3. На графике виден пик при температуре T_c фазового перехода смектик А – изотропная фаза. Помимо этого, при более низких температурах, наблюдается особенность, обусловленная стеклованием полимера, отмечена температура стеклования T_g . В изотропной фазе при $T_{кр}=138\text{ }^\circ\text{C}$ пик отсутствует, что может свидетельствовать о нулевой или очень малой теплоте перехода внутри изотропной фазы.

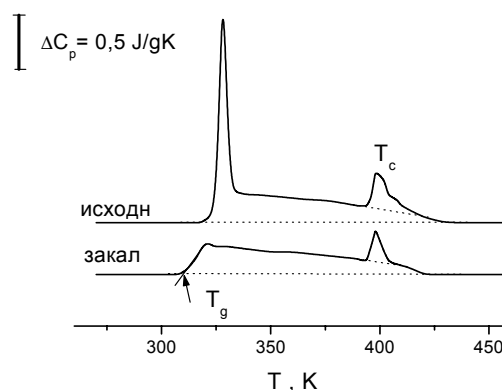


Рис. 3. Результаты калориметрических измерений расплава полимера ЦБО-5-ПА при нагреве исходного и закаленного образцов

Структурные превращения при изменении температуры конденсированной фазы могут происходить при нарушении баланса между энергией межмолекулярных взаимодействий и энергией теплового движения. Структурный переход, скачкообразное изменение ближнего молекулярного порядка восстанавливает баланс, соответствующий данным условиям (температуре). При этом такое изменение *ближнего* порядка не обязательно влечет за собой макроскопические изменения и смену фазового состояния вещества. В то же время обратное утверждение справедливо: масштабная структурная перестройка, происходящая в жидкокристаллическом расплаве и сопровождающаяся изменением дальнего порядка, например, переходы нематик – смектик, имеют в своей основе перемены в *ближнем* порядке. Хорошо известно, что последовательность смены фаз в ЖК-веществах вполне определена, например, при повышении температуры она отражает поэтапное упрощение надмолекулярной структуры. Схематически это выглядит как последовательность вида: K-Sc-Sa-N-I. Однако в момент фазового перехода в изотропно-жидкую фазу мезоген может находиться не только в самой простой жидкокристаллической фазе – нематической, но и в более сложной смектической фазе, тогда реализуется переход смектик – изотропная фаз, например, Sc-I или Sa-I. В этом случае в изотропной фазе непосредственно выше T_c может существовать ближний порядок смектического типа. Возможно, что при этом поэтапное изменение *ближнего* порядка от одного смектического вида к другому и/или от смектического к нематическому может происходить уже внутри изотропной фазы, проявляясь макроскопически в виде переходов изотропная фаза – изотропная фаза. Следовательно, переходы изотропная фаза – изотропная фаза следует ожидать именно в смектических веществах, имеющих фазо-

вый переход смектик – изотропная фаза. Такое предположение согласуется с экспериментальными данными: в настоящей работе, а также в работах [5 – 9] признаки структурного перехода в изотропной фазе обнаруживаются для смектических жидких кристаллов, тогда как для нематиков такие случаи к настоящему времени не описаны.

Выводы

В изотропной фазе акрилового мезогенного полимера ЦБО-5-ПА обнаружено скачкообразное изменение температурной зависимости постоянной Керра K . В результате зависимость K от T может быть аппроксимирована двумя отрезками, характеризующими электрооптические свойства полимера в температурных областях ниже и выше $T_{кр}=138$ °С. Для каждого отрезка определено собственное значение предельной температуры T^* существования изотропной фазы и собственное значение величины наклона $K(T-T^*)$. Сходное явление в изотропном расплаве ЖК-полимера ранее впервые было обнаружено в метакриловом смектическом полимере с хиральными боковыми мезогенными группами. Из этого следует что, во-первых, наличие структурного перехода в изотропной фазе жидкокристаллического вещества может быть не связано с его хиральностью, и, во-вторых, переход может происходить у полимеров с различной основной цепью. Таким образом, структурный переход в изотропной фазе гребнеобразных мезогенных полимеров представляется универсальным и распространенным явлением, обусловленным скачкообразными изменениями ближнего порядка. Переход в расплаве ЦБО-5-ПА может быть связан с переходом между ближним порядком смектического типа в температурной области фазы I_1 и ближним порядком нематического типа в области фазы I_2 .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00831-а.

Список использованной литературы

1. Платэ Н. А., Шibaев В. П. // Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980. 304 с.
2. Шibaев В. П. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 3 (17). С. 12 – 68.
3. Brazhkin V. V., Katayama Y., Kondrin M. V. et al. // Physical Review Letters. 2008. Т. 100. С. 145701.
4. Полушин С. Г., Филиппов С. К., Барматов Е. Б., Пибалк Д. А., Рюмцев Е. И. // Докл. АН. 2005. Т. 405. № 5. С. 634 – 637.
5. Рогожин В. Б., Полушин С. Г., Белобородов И. В., Рюмцев Е. И. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 2 (20). С. 83 – 91.
6. Polushin S., Rogozin V., Beloborodov I., Rjuntsev E., Kozlovsky M. // Macromolecular Rapid Communications. 2008. Vol. 29. Issue 3. P. 224 – 228.
7. Nishiyama I., Yamamoto J., Goodby J. W., Yokoyama H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. Vol. 443. P. 25.
8. Goodby J. W., Petrenko A., Hird M. et al. // Chem. Commun. 2000. P. 1149 – 1150.
9. Cowling S. J., Hall A. W., Goodby J. W. // Liq. Cryst. 2005. Vol. 32. P. 1483 – 1498.
10. Костромин С. Г., Шibaев В. П. и др. // Высокомолекулярное соединение. Серия А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1566 – 1575.

Поступила в редакцию 19.09.2012 г.