

УДК 541.64

ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ
И ПОЛИМЕРОВ ОТНОСИТЕЛЬНО СФЕРИЧЕСКИХ
И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

В. А. САРКИСЯН, М. Г. АСРАТЯН, Ш. С. СААКЯН, А. К. ДАДИВАНЯН

Кироваканский государственный педагогический институт

(Поступила в редакцию 5 января 1984 г.)

Предложен метод определения фактора ориентационной упорядоченности и толщины ориентированного слоя на поверхности раздела жидкого кристалла (ЖК) и полимера с другой фазой на основе исследования радиальной зависимости двойного лучепреломления, возникающего на поверхности раздела жидкого кристалла и полимера со сферическими или цилиндрическими поверхностями. Найдены значения толщины ориентированного слоя на поверхности раздела ЖК и полимера с другой фазой и степени ориентации молекул относительно поверхности раздела.

В поверхностных слоях жидких кристаллов (ЖК) и стеклообразных полимеров на границе раздела с другими фазами возникает спонтанное двойное лучепреломление [1—3], величина которого пропорциональна оптической анизотропии молекул. Толщина ориентированного слоя и степень ориентации молекул в нем определяются на основе исследования двойного лучепреломления в образцах различной толщины [3].

Покажем, что толщину ориентированного слоя и степень ориентации молекул можно определить, изучая зависимость спонтанного двойного лучепреломления от расстояния между данной точкой и центром сферической или цилиндрической поверхности.

В предположении, что внутреннее поле определяется по Лорентцу и используя известное соотношение Лорентца-Лоренца, связывающее показатель преломления среды с поляризуемостью составляющих молекул, выпишем связь между разностью Δn двух главных показателей преломления образца для лучей, поляризованных вдоль осей x и y , и разностью $(a_{xx} - a_{yy})$ средних поляризуемостей молекулы для тех же направлений, которая дается формулой [4]

$$\Delta n = \frac{2\pi N}{n} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 (\bar{a}_{xx} - \bar{a}_{yy}), \quad (1)$$

где N — число молекул в единице объема, n — показатель преломления образца.

Чтобы найти поляризуемость молекулы в лабораторной системе координат (xyz) , выпишем ее в системе $(x_i y_i z_i)$, связанной с цилиндрической или сферической поверхностью. Обозначим главные поляризуемости молекулы с аксиально симметричным эллипсоидом поляризуемости в соб-

ственной системе координат через α_1 и α_2 . Тогда для компонент тензора поляризуемости в системе координат (x_1, y_1, z_1) после усреднения по углам Эйлера (полярному углу θ и азимутальному углу φ) получим, считая распределение по φ равновероятным,

$$\begin{aligned}\bar{a}_{x_1x_1} &= \bar{a}_{y_1y_1} = \frac{1}{2} (\alpha_1 - \alpha_2) \sin^2 \theta + \alpha_2, \\ \bar{a}_{z_1z_1} &= (\alpha_1 - \alpha_2) \cos^2 \theta + \alpha_2, \\ \bar{a}_{x_1z_1} &= \bar{a}_{z_1x_1} = \bar{a}_{y_1z_1} = \bar{a}_{z_1y_1} = \bar{a}_{x_1y_1} = \bar{a}_{y_1x_1} = 0.\end{aligned}\quad (2)$$

Так как эллипсоид поляризуемости аксиально симметричен, то третий из углов Эйлера можно взять произвольным, и мы взяли его равным 0.

Ось z лабораторной системы координат направлена вдоль светового луча, поэтому в этой системе координат двойное лучепреломление в случае сферической поверхности определяется выражением

$$\alpha_{xx} - \alpha_{yy} = (\alpha_1 - \alpha_2) \sin^2 \beta \cos 2\chi \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}, \quad (3)$$

где β — угол между осями z_1 и z , а плоскость поляризации света составляет с осью x угол $(\chi + 45^\circ)$.

Для нахождения двойного лучепреломления в ориентированном слое необходимо провести усреднение величины β в пределах от $-\beta_0$ до β_0 .

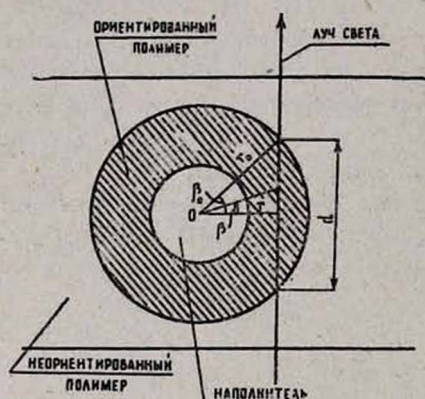


Рис. 1. Модель ориентированного слоя полимера вокруг сферической или цилиндрической частицы наполнителя.

(рис. 1). Здесь r_0 — радиус кривизны внешней поверхности сферического или цилиндрического ориентированного слоя, r — расстояние от исследуемого луча до центра поверхности, d — расстояние, проходимое лучом света в ориентированном слое.

В связи с тем, что мы рассматриваем двойное лучепреломление света, распространяющегося перпендикулярно поверхности пленки, на рисунке не выделены плоско-ориентированные слои на поверхности раздела с другими фазами, так как луч, распространяющийся перпендикулярно им, не подвергается в них двойному лучепреломлению.

После усреднения по β получаем

$$\bar{a}_{xx} - \bar{a}_{yy} = \frac{1}{2} (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \cos 2\chi \left(1 - \frac{\frac{r}{r_0} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2}}{\arccos \frac{r}{r_0}} \right), \quad (4)$$

а Δn принимает вид

$$\Delta n = \frac{\pi N}{n} (a_1 - a_2) \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \cos 2\chi \left(1 - \frac{\frac{r}{r_0} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2}}{\arccos \frac{r}{r_0}} \right). \quad (5)$$

Учитывая связь между величиной двойного лучепреломления и обусловленной им разностью фаз δ ,

$$\Delta n = \frac{\lambda \delta}{2\pi d}, \quad (6)$$

для указанной разности фаз получаем

$$\delta = \frac{4\pi^2 N}{n\lambda} S (a_1 - a_2) \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \cos 2\chi r_0 \sqrt{1 - \rho^2} \left(1 - \frac{\rho \sqrt{1 - \rho^2}}{\arccos \rho} \right), \quad (7)$$

где $S = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$ — фактор ориентационной упорядоченности, а $\rho = r/r_0$. В случае цилиндрической поверхности в выражении $(a_{xx} - a_{yy})$ значение $\cos 2\chi$ нужно заменить единицей.

Была исследована ориентационная упорядоченность в поверхностных слоях поливинилбутираля (ПВБ), полистирола (ПС), диацетилцеллюлозы (ДАЦ), кардиолипина и лецитина на границе раздела с графитом и кератином. Образцы получались выпариванием растворов ПВБ и ПС в хлороформе, ДАЦ в ацетоне, кардиолипина и лецитина в этаноле на поверхности стекла.

Исследования проводились на поляризационном микроскопе МИН-8 и микрокино съемочной установке МКУ-1, модифицированных нами. Между поляризатором и анализатором на лимбе был установлен поворотный эллиптический компенсатор с максимальной разностью фаз $\delta_0 = 0,24$. Величина разности фаз определялась с помощью соотношения

$$\delta = \delta_0 \sin 2\Delta\varphi, \quad (8)$$

где $\Delta\varphi$ — угол между азимутами компенсатора в отсутствии образца и при гашении двойного лучепреломления. Величина разности фаз в ЖК измерялась с помощью четвертьволновой пластинки. Относительная ошибка измерений составляла менее 10%.

На рис. 2 приведена микрофотография в поляризованном свете образца ПВБ, содержащего цилиндрическую частицу. Как видно на микрофотографии, вокруг частицы наполнителя имеется слой ориентированного полимера, благодаря чему происходит двойное лучепреломление света. В случае сферической частицы наблюдается крестообразное просветление образца.

На основе зависимости разности фаз δ от r определялось значение толщины ориентированного слоя Δr . Для нахождения фактора ориентационной упорядоченности S мы построили зависимости разности фаз δ от величины $B = \sqrt{1 - \rho^2} (1 - \rho \sqrt{1 - \rho^2} / \arccos \rho)$, которые приведены на рис. 3 и 4. Эти зависимости представляют собой прямые, прохо-

дящие через начало координат. Наклон прямых, согласно соотношению (7), определяется выражением

$$K = \frac{4\pi^2 N}{n\lambda} S (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 r_0.$$

Зная входящие в это выражение величины, можно определить значение фактора ориентационной упорядоченности. Значения толщины ориентированного слоя Δl и других величин, с помощью которых определяется



Рис. 2. Микрофотография образца ПВБ с наполнителем в поляризованном свете.

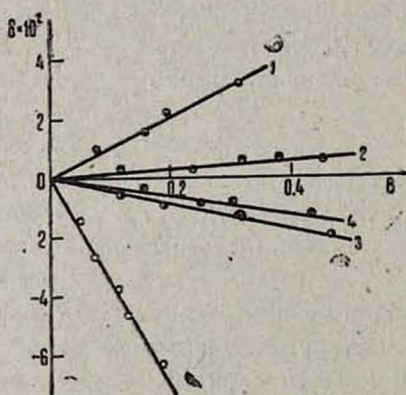


Рис. 3. Зависимость разности фаз от B для систем: 1—ПС—графит; 2—ПС—кератин; 3—ПВБ—графит; 4—ПВБ—кератин; 5—ДАЦ—кератин.

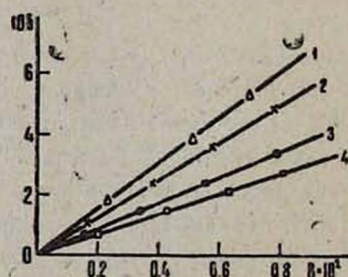


Рис. 4. Зависимость разности фаз от B для систем: 1—лецитин—кератин; 2—кардиолипид—кератин; 3—кардиолипид—графит; 4—лецитин—графит.

фактор ориентационной упорядоченности S , приведены в таблице. Там же приведены полученные значения S и $\cos^2 \theta$.

Отметим, что эти значения находятся в хорошем согласии со значениями, полученными при исследовании полимерных пленок различной толщины [3]. В то же время по сравнению с методом указанной работы предложенный метод имеет два преимущества: с его помощью можно из-

Таблица

Толщина ориентированного слоя жидкого кристалла и полимера и степень ориентации молекул относительно поверхности наполнителя

Система	$\Delta r \cdot 10^3$, см	$r_0 \cdot 10^3$, см	K	$N \cdot 10^{-18}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times$ 10^{25} , см ³	S	$\overline{\cos^2 \theta}$
ПС—графит	2,5	3,6	0,1	5,7	-100	-0,47	0,02
ПС—кератин	2,0	4,5	0,02	5,7	-100	-0,08	0,28
ДАЦ—кератин	2,1	9,0	-0,34	7,2	270	-0,22	0,19
ПВБ—графит	2,4	5,4	-0,04	5,2	60	-0,24	0,17
ПВБ—кератин	2,6	7,6	-0,03	5,2	60	-0,13	0,25
Лецитин—графит	4,1	7,3	35	930	100	0,53	0,68
Лецитин—кератин	6,4	10,2	75	930	100	0,84	0,89
Кардиолипид—графит	3,3	6,8	43,7	860	100	0,78	0,85
Кардиолипид—кератин	4,6	8,5	60	860	100	0,75	0,83

мерить величины S и r_0 на основе исследования одного образца и размеры исследуемого образца могут быть значительно меньше соответствующих размеров при исследовании другим методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Matsuro M., Nomura S., Kawai T. J. Polymer. Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 2057 (1973).
2. Suduth R. D., Rogers C. E. Polymer Lett., 11, 241 (1973).
3. Черкасов А. Н., Витовская М. Г., Бушин С. В. Высокомолек. соед., А18, 7, 1628 (1976).
4. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. Изд. Наука, М., 1964.

ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԿՈՂՄՆՈՐՈՇՈՒՄԸ ՍՅՆԵՐԻԿ ԵՎ ԳԼԱՆԱՅԻՆ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅՑՆԵՐԻ ՆԿԱՏՄԱՄԲ

Վ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Մ. Գ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Շ. Ս. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Կ. ԴԱՌԻՎԱՆՅԱՆ

Հեղուկ բյուրեղի և պոլիմերի այլ ֆազայի հետ բաժանման մակերևույթի վրա առաջանում է երկրեկում: Առաջարկված է կարգավորված կողմնորոշման գործոնի և կողմնորոշված շերտի հաստությունը որոշելու մեթոդ՝ սֆերիկ և գլանային մակերևույթների վրա երկրեկման ադիալ կախվածության հետազոտումից: Որոշված են այլ ֆազայի հետ հեղուկ բյուրեղի և պոլիմերի բաժանման մակերևույթի վրա կողմնորոշված շերտի հաստության արժեքները և բաժանման մակերևույթի նկատմամբ մոլեկուլների կողմնորոշման աստիճանը:

ORIENTATION OF LIQUID CRYSTAL AND POLYMER MOLECULES RELATIVE TO SPHERICAL AND CYLINDRICAL SURFACES

V. A. SARKISYAN, M. G. ASRATYAN, Sh. S. SAAKYAN, A. K. DADIVANYAN

Based on investigations of the radial dependence of double refraction arising at the interface of a liquid crystal and of a polymer with spherical and cylindrical surfaces, a method is proposed for determining the factor of orientational order and the oriented layer thickness at the interface of the liquid crystal and of the polymer with another phase. The thickness of an oriented layer at the interface of the liquid crystal and of the polymer with another phase as well as the degree of orientation of molecules with respect to the interface were determined.