

03;08

Акустические исследования релаксационных свойств нематического жидкого кристалла ЖК-1282 в окрестности температуры просветления

© В.В. Сурнычев, Д.Л. Богданов, В.В. Беляев

Московский государственный областной университет
E-mail: conrad@nm.ru

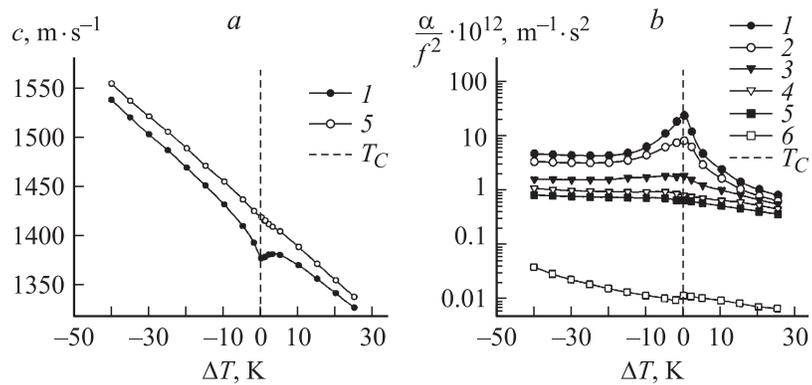
Поступило в Редакцию 10 ноября 2004 г.

Выполнены экспериментальные исследования вязких и упругих свойств нематического жидкого кристалла ЖК-1282 методами акустической спектроскопии в диапазоне частот от 3 до 63 МГц и интервале температур от 290 до 360 К. Представлены результаты исследования температурных зависимостей плотности и коэффициента сдвиговой вязкости.

На основе экспериментальных данных по скорости и коэффициенту поглощения ультразвука, плотности, коэффициенту сдвиговой вязкости рассчитаны значения коэффициентов объемной вязкости, модулей объемной упругости и изотермической сжимаемости, а также времена релаксации упругих и вязких свойств и их критические показатели.

Акустический метод, основанный на изучении температурно-частотных зависимостей скорости и коэффициента поглощения ультразвука с привлечением данных по плотности, теплоемкости и вязкости вещества, позволяет получить большой объем информации не только о термодинамических и релаксационных свойствах вещества, но и о его структуре, процессах теплового движения, характере и интенсивности молекулярного взаимодействия [1–6].

Объектом исследования выбран жидкий кристалл ЖК-1282 (НИОПИК, Россия). В его состав входят: алкоксицианбифенилы $C_nH_{2n+1}-O-C_6H_4-C_6H_4-CN$ ($n = 3 \div 8$) (80%), эфир Демуса $C_4H_9-C_6H_{10}-COO-C_6H_4-OC_2H_5$ (16%) и эфир Грея $C_4H_9-C_6H_{10}-COO-C_6H_4-C_6H_4-CN$ (4%). Температурный интервал существования нематической мезофазы данного вещества от 253.1 до 335.1 К (температура просветления T_C) при атмосферном давлении. Эта смесь



Температурные зависимости скорости (а) и коэффициента поглощения (b) ультразвука для частот: 1 — 3 МГц, 2 — 9 МГц, 3 — 27 МГц, 4 — 45 МГц, 5 — 63 МГц; 6 — $(\alpha/f^2)_s$, T_C — температура просветления.

характеризуется наличием как сильно, так и слабополярных компонентов с различным типом межмолекулярного взаимодействия.

Значения скорости и коэффициента поглощения ультразвука, полученные импульсно-фазовым методом переменного расстояния в диапазоне частот от 3 до 63 МГц и интервале температур от 290 до 360 К, представлены на рисунке.

Частотные зависимости скорости и коэффициента поглощения ультразвука описываются выражениями вида [7]:

$$c^2 = c_0^2 + (c_\infty^2 - c_0^2) \frac{(f/f_c)^2}{1 + (f/f_c)^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A}{1 + f^2/f_\alpha^2} + B, \quad (2)$$

где c_∞ и c_0 — высокочастотный и низкочастотный пределы скорости, f_c и f_α — частоты релаксации. При этом

$$A = \frac{2\pi^2}{\rho c_0^3} \eta_V^{(0)}, \quad (3)$$

$$\eta_V^{(0)} = (c_\infty^2 - c_0^2) \rho \tau_\alpha, \quad (4)$$

где ρ — плотность среды, $\eta_V^{(0)}$ — низкочастотный предел объемной вязкости, $\tau_\alpha = 1/(2\pi f_\alpha)$.

Таблица 1. Релаксационные параметры ЖК-1282

$\Delta T, K$	$c_0, m/s$	$c_\infty, m/s$	f_C, MHz	$A \cdot 10^{12}, m^{-1} \cdot s^2$	$B \cdot 10^{12}, m^{-1} \cdot s^2$	f_α, MHz
-40	1537	1555	17	4.0	0.58	17
-10	1432	1457	14	6.1	0.47	14
-5	1408	1438	10	11.8	0.46	10
-2	1383	1426	5.9	24.5	0.46	6.4
2	1376	1413	7.5	15.5	0.44	7.5
5	1381	1406	13	4.4	0.44	13
10	1371	1392	21	2.1	0.35	21
20	1344	1364	42	0.82	0.19	42

Анализ частотных зависимостей скорости и коэффициента поглощения ультразвука с использованием выражений (1) и (2) позволяет вычислить параметры, характеризующие релаксационный процесс в окрестности температуры просветления (см. табл. 1). Из таблицы видно, что частоты релаксации f_C и f_α практически равны друг другу.

Значения c_∞ и c_0 , полученные из анализа частотной зависимости скорости ультразвука, позволяют рассчитать как величину абсолютной дисперсии скорости $(c_\infty^2 - c_0^2)_C$, так и дисперсии модуля упругости $\Delta K_S^{(C)}$ и адиабатической сжимаемости $\Delta \beta_S^{(C)}$:

$$\Delta K_S^{(C)} = \rho(c_\infty^2 - c_0^2)_C, \quad (5)$$

$$\Delta \beta_S^{(C)} = 1/\Delta K_S^{(C)}. \quad (6)$$

Из (3) и (4) следует, что дисперсия скорости, обусловленная релаксацией объемной вязкости, равна

$$(c_\infty^2 - c_0^2)_\alpha = \frac{Ac_0^3}{2\pi^2\tau_\alpha}, \quad (7)$$

а соответственно значения $\Delta K_S^{(\alpha)}$ и $\Delta \beta_S^{(\alpha)}$:

$$\Delta K_S^{(\alpha)} = \rho(c_\infty^2 - c_0^2)_\alpha, \quad (8)$$

$$\Delta \beta_S^{(\alpha)} = 1/\Delta K_S^{(\alpha)}. \quad (9)$$

Из экспериментальных значений скорости c_3 и c_{63} на частотах 3 и 63 МГц можно вычислить абсолютные значения модуля упруго-

Таблица 2. Значения коэффициента сдвиговой вязкости η_S , плотности ρ , коэффициента объемной вязкости $\eta_V^{(0)}$, рассчитанного по (3), и отношения $\eta_V^{(0)}/\eta_S$

$\Delta T, K$	$\rho, kg/m^3$	$\eta_S \cdot 10^3, Pa \cdot s$	$\eta_V^{(0)} \cdot 10^3, Pa \cdot s$	$\eta_V^{(0)}/\eta_S$
-40	1035	5.60	761	136
-15	1014	1.64	694	422
-10	1010	1.37	920	672
-5	1006	1.15	1693	1471
-2	1003	1.04	3396	3269
2	998	1.20	2082	1734
5	996	1.12	587	525
10	992	0.98	272	278
25	983	0.65	74	113

сти $K_S^{(3)}$ и $K_S^{(63)}$; адиабатической сжимаемости $\beta_S^{(3)}$ и $\beta_S^{(63)}$, а также дисперсии этих модулей $\Delta K_S^{(ex)}$ и $\Delta \beta_S^{(ex)}$:

$$K_S^{(3)} = \rho c_3^2, \quad K_S^{(63)} = \rho c_{63}^2, \quad \Delta K_S^{(ex)} = \rho(c_{63}^2 - c_3^2), \quad (10)$$

$$\beta_S^{(3)} = 1/K_S^{(3)}, \quad \beta_S^{(63)} = 1/K_S^{(63)}, \quad \beta_S^{(ex)} = 1/\Delta K_S^{(ex)}. \quad (11)$$

Из результатов анализа частотных зависимостей релаксационных свойств от параметров состояния следует, что релаксационные процессы в данном объекте обусловлены двумя механизмами: „критическим“, связанным с релаксацией и флуктуациями ориентационного параметра порядка, и „нормальным“, связанным со структурной релаксацией. Вдали от перехода основным является „нормальный“ релаксационный механизм. Вблизи температуры просветления T_C „критический“ механизм релаксации становится основным. Критический низкочастотный релаксационный процесс проявляется в обеих фазах в небольшом интервале температур. Температурная зависимость эффективного времени низкочастотной релаксации как вязких, так и упругих свойств определяется выражениями:

$$\tau_\alpha = \tau_\alpha^0 \left(\frac{\Delta T}{T_C} \right)^{-\beta_\alpha}, \quad \tau_C = \tau_C^0 \left(\frac{\Delta T}{T_C} \right)^{-\beta_C}, \quad (12)$$

где β_α и β_C — критические показатели степени, τ_α^0 и τ_C^0 — коэффициенты, имеющие размерность времени. Параметры $\beta_\alpha, \beta_C, \tau_\alpha^0, \tau_C^0$ не зависят от температуры.

Таблица 3. Параметры температурной зависимости времени низкочастотной релаксации упругих и вязких свойств ЖК-1282

Фаза	τ_C^0, s	β_C	τ_α^0, s	β_α
Нематическая	2.4	0.45	2.4	0.45
Изотропная	0.48	0.76	0.48	0.76

Таблица 4. Значения модулей упругости $K_S \cdot 10^{-9}, N \cdot m^{-2}$, адиабатической сжимаемости $\beta_S \cdot 10^{10}, N^{-1} \cdot m^2$, дисперсии модуля упругости $\Delta K_S \cdot 10^{-7}, N \cdot m^{-2}$ и адиабатической сжимаемости $\Delta \beta_S \cdot 10^8, N^{-1} \cdot m^2$

$\Delta T, K$	$K_S^{(3)}$	$K_S^{(63)}$	$\beta_S^{(3)}$	$\beta_S^{(63)}$	$\Delta K_S^{(C)}$	$\Delta K_S^{(\alpha)}$	$\Delta K_S^{(ex)}$	$\Delta \beta_S^{(C)}$	$\Delta \beta_S^{(\alpha)}$	$\Delta \beta_S^{(ex)}$
-40	2.45	2.49	4.08	4.01	5.92	8.12	4.27	1.69	1.23	2.34
-15	2.14	2.19	4.68	4.56	6.67	7.41	5.36	1.50	1.35	1.86
-10	2.07	2.14	4.82	4.68	7.15	8.09	6.36	1.40	1.24	1.57
-5	2.00	2.08	4.99	4.81	8.73	10.6	7.42	1.15	0.94	1.35
-2	1.95	2.04	5.13	4.90	12.1	13.7	9.00	0.83	0.73	1.11
2	1.91	1.99	5.24	5.03	10.3	9.81	7.89	0.97	1.02	1.27
5	1.90	1.96	5.25	5.09	7.08	4.79	6.16	1.41	2.09	1.62
10	1.87	1.92	5.35	5.22	5.76	3.59	4.67	1.74	2.79	2.14
25	1.74	1.76	5.76	5.67	5.00	2.26	2.65	2.00	4.42	3.77

Анализ температурных зависимостей $\tau_C = 1/(2\pi f_C)$ и $\tau_\alpha = 1/(2\pi f_\alpha)$ показал, что в окрестности температуры просветления эти параметры удовлетворительно описываются выражениями (12). Значения $\tau_C^0, \tau_\alpha^0, \beta_C, \beta_\alpha$ приведены в табл. 3 как для нематической, так и для изотропной фазы.

Из табл. 3 видно, что критические показатели, полученные из анализа температурной зависимости времени релаксации скорости, и критические показатели, полученные из анализа коэффициента поглощения, совпадают.

Значения дисперсии скорости ультразвука позволяют вычислить значения модулей упругости K_S , адиабатической сжимаемости β_S , дисперсию этих модулей ΔK_S и $\Delta \beta_S$, значения которых сведены в табл. 4.

Из результатов, представленных в табл. 4, видно, что в окрестности температуры просветления значения коэффициентов $\Delta K_S^{(C)}$ и $\Delta K_S^{(\alpha)}$ до-

статочны близки, вблизи T_C практически равны друг другу и несколько различаются вдали от температуры просветления.

Все вышеизложенное позволяет сделать вывод, что в окрестности температуры просветления процессы, связанные с релаксацией как коэффициентов вязкости, так и модулей упругости, обусловлены одним и тем же механизмом — релаксацией гетерофазных флуктуаций.

Список литературы

- [1] Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1987.
- [2] Вервейко М.В., Вервейко В.Н. // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. Курск, 2002. С. 41–54.
- [3] Михайлов М.В., Соловьев В.А., Сырников Ю.С. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964.
- [4] Хабибулаев П.К., Геворкян Э.В., Лагунов А.С. Реология жидких кристаллов. Ташкент: Изд-во ФАНАН Узбекистана, 1992. 295 с.
- [5] Капустин А.П., Капустина О.А. Акустика жидких кристаллов. М.: Наука, 1986.
- [6] Беляев В.В. Вязкость нематических жидких кристаллов. М.: Наука, 2002.
- [7] Физическая акустика / Под ред. Мэзона У. Т. 2А. М.: Мир, 1968.