

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ТРЕНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

Д.Н. Чаусов, к.ф.-м.н., доц.

Московский государственный областной университет

А.Д. Курилов, инженер

Московский государственный областной университет

О.В. Чаусова, к.ф.-м.н., доц.

Технологический университет, г. Королев

В.В. Беляев, д.т.н., проф.

Московский государственный областной университет

S. Kumar

Raman Research Institute, India

Исследован коэффициент молекулярного трения и вращательной диффузии нематической жидкокристаллической смеси ЖК-1282. Проведен анализ имеющихся теоретических моделей определения коэффициента молекулярного трения, показано, что существующие теории удовлетворительно согласуются с полученными экспериментальными данными.

Изучение процессов молекулярной динамики является важным вопросом в физике жидких кристаллов т.к. макроскопические характеристики ЖК зависят не только от химической структуры молекул, но и от их коллективного поведения и объединения вследствие межмолекулярных взаимодействий.

В качестве объекта исследования выбрана жидкокристаллическая смесь ЖК-1282 (НИОПИК, Россия) с широким температурным интервалом существования нематической мезофазы (от 253.1 К до 335.1 К), что позволяет проводить исследования вдали от предпереходных процессов. В состав ЖК-1282 [1] входят алкоксицианбифенилы (47% массовой доли), эфир Демуса (48%) и эфир Грея (4%). Каждая составляющая смеси (рисунок 1), в отдельности представляет собой хорошо изученное соединение, что дает возможность делать выводы о вкладе каждой из составляющей смеси, а также их коллективном взаимодействии [2–6].

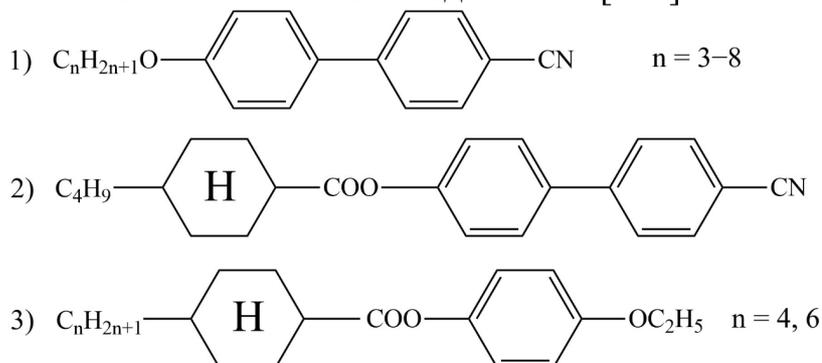


Рисунок 1 – Структурные формулы компонент исследуемой смеси ЖК-1282:

1) Производные алкоксицианбифенилов; 2) Эфир Грея; 3) Эфир Демуса

Существует несколько подходов для расчета коэффициента молекулярного трения ζ . Приведем некоторые выражения для расчета коэффициента молекулярного трения, полученные разными методами [7–10]

$$\zeta = 2kT\tau_D, \quad (1)$$

$$\zeta = \frac{\gamma_1}{3nf_1(S)} = \frac{\gamma_1 \left[q + (2+S)S^2 \left(1 + \frac{bq}{6} \right) + 6S^2 - 1.5bS^4 \right]}{3nS^2 \left(1 + \frac{bq}{6} \right)}, \quad (2)$$

$$\zeta = \frac{2(1+2\gamma)}{9\gamma} (1+p) \left[1 - \frac{5}{p^2+6} \right] d^4 \sqrt{\pi kTm} n \exp \frac{E}{kT}, \quad (3)$$

$$\zeta = 8\pi\gamma_1 L^3 f(p) \approx \frac{16\pi\gamma_1 L^3}{6 \ln \left[1 + \sqrt{p^2 - 1} \right] - 3}. \quad (4)$$

где τ_D – характерное время релаксации молекул, k – постоянная Больцмана, T – температура системы молекул, γ_1 – коэффициент вращательной вязкости, S – параметр порядка, $p = L/d$ – параметр отношения длин короткой и длинной осей молекулы, n – концентрация молекул, m – молекулярная масса, E – потенциальный барьер, который требуется преодолеть при переориентации кластера молекул по теории Майера-Заупе [11–15].

Зависимость функции $f_1(S)$ от параметра порядка S несколько слабее первой степени, причем в исследуемом температурном интервале можно принять $f_1(S) \sim 0.21$. Параметры γ и p зависят от формы молекул и их взаимного расположения. Величина $(1+2\gamma)/\gamma$ практически не зависит от p и S и для оценки коэффициента молекулярного трения можно брать значение $(1+2\gamma)/\gamma = 3.25$ [16]. Среднее значение параметра p для исследуемой смеси следует взять равным 3, $d \sim 0.4$ nm, а $n \sim 2.04 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$.

Однако коэффициент молекулярного трения в свою очередь также связан с вращательной диффузией D соотношением [17]

$$\zeta = \frac{kT}{D}. \quad (5)$$

С использованием выражений (4)–(8) рассчитаны значения коэффициенты молекулярного трения и соответствующие им значения вращательной диффузии при температуре $T = 297$ К. Полученные данные представлены в таблице 1.

Значения коэффициентов молекулярного трения, определенные по диэлектрической релаксации и по вращательной вязкости с использованием функции Перрена, имеют одинаковый порядок величины $10^{-27} \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}$. Примерно на порядок меньше значения ζ , определенные по вращательной вязкости согласно формуле (2), приведенной в [8,9,19]. Эта величина согласуется с значением ζ , приведенным для азоксисоединений, оснований Шиффа, пентил-цианобифенила и производного бициклооктана в [19].

Таблица 1 – Сравнение коэффициентов молекулярного трения и вращательной диффузии, полученные с помощью [7–10, 17] для $T = 297$ К

1.	2.	3.	4.	5.
Показатель	Значения, полученные из работ			
	[18] согласно формулам (1) и (5)	[7] согласно формулам (2) и (5)	[8] согласно формулам (3) и (5)	[9] согласно формулам (4) и (5)
$\zeta \cdot 10^{27}$, $\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}$	0.734	0.107	0.00057	1.97
$D \cdot 10^{-6}$, s^{-1}	5.59	38.35	7190	2.08

Для вращательной диффузии D рассчитанные по разным формулам значения находятся в диапазоне $2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} - 7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Для веществ, исследованных в [19] величина D при комнатной температуре находится в диапазоне $8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} - 7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. В [20, 21] приведены значения параллельной и перпендикулярной составляющей вращательной диффузии D для гексилцианоцианобифенила (6ОСВ), где при 312 К $D_{\parallel} \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$, $D_{\perp} \sim 3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Для пентилцианоцианобифенила (5СВ) при 297 К $D_{\parallel} \sim 8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, $D_{\perp} \sim 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Этим данным лучше всего соответствуют результаты в столбце 3 таблицы 1.

Несколько большие величины $D_{\perp} \sim 4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ для 5СВ при 297 К получены в [22] методом рассеяния нейтронов в НЖК. Такая разница объясняется тем, что в этом процессе рассеяние происходит на единичных молекулах ЖК, а в процессе молекулярной релаксации при диэлектрических и вискозиметрических измерениях происходит переориентация кластеров молекул ЖК. Оценка количества молекул в кластере согласно [19] дает значение 5-7, что согласуется и с данными рентгенографии.

$$\frac{\zeta^{\gamma}}{\zeta_{mol}} = \frac{(d_{\perp}^4)^{cl}}{(d_{\perp}^4)^{mol}} \approx 17.4. \quad (9)$$

Оценка отношений коэффициентов молекулярного трения в столбцах 3 и 4 таблицы 1 по процедуре, описанной в [19], дает количество молекул в кластере смеси ЖК-1282 равное 17.4.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №15-37-20441 мол_а_вед, №16-37-50042 мол_нр и гранта Президента Российской Федерации МК-7359.2016.9.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров В.Ф., Гребенкин М.Ф., Барник М.И., Беляев В.В. Жидкокристаллический материал для электрооптических устройств // Авторское свидетельство СССР. 1985. №1295732.
2. Jazdyn J., Czerkas S., Czechowski G., Burczyk A. // *Liquid Crystals*. 1999. Volume 26. Issue 3. p. 437-442.
3. Urban S., Gestblom B., Kresse H., Dabrowski R. // *Zeitschrift für Naturforschung A*. 1996. Volume 51. Issue 7. p. 834-842.
4. Jayalakshmi V., Geetha G.N., Krishna P.S. // *Physical Review E*. 2007. Volume 75. p. 031710.
5. Brindaban K., Pratibha R., Madhusudana N.V. // *Physical Review Letters*. 2007. Volume 99. p. 247802.
6. Pawlus S., Mierzwa M., Paluch M., Rzoska S.J., Roland C.M. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2010. Volume 22. p. 235101.
7. Fröhlich H. *Theory of Dielectrics. Dielectric Constant and Dielectric Loss*. Oxford, Clarendon Press, 1949. 188 p.
8. Немцов В.Б. // *Теоретическая и прикладная механика*. 1985. Том 12. с. 111-114.
9. Немцов В.Б. // В сб.: *Теплофизика конденсированных сред: структура и свойства*. – Минск. Институт тепло- и массообмена. 1990. с. 38.
10. Bata L., Buka A., Molnar G. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1977. Volume 38. p. 155-162.
11. Maier W., Saupe A. // *Zeitschrift für Naturforschung*. 1958. Volume 13a. p. 564-566.
12. Maier W., Saupe A. // *Zeitschrift für Naturforschung*. 1959. Volume 14a. p. 882-889.
13. Maier W., Saupe A. // *Zeitschrift für Naturforschung*. 1960. Volume 15a. p. 287-292.
14. Martins A.F. // *Portugaliae Physica*. 1974. Volume 9. Issue 1. p. 1-8.
15. Martins A.F., Diogo A.C. // *Portugaliae Physica*. 1975. Volume 9. p. 129.
16. Belyaev V.V. *Viscosity of nematic liquid crystals*. Cambridge: International Science Press. 2010. 236 p.
17. Kuzuu N., Doi M. // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1983. Volume 52. p. 3486.
18. Ratna B.R., Shashidhar R. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1977. Volume 42. p. 185-192.
19. Беляев В.В., Немцов В.Б. // *Журнал физической химии*. 1992. Том 66. № 10. с. 2763-2772.
20. Dong R.Y., Richards G.M. Deuterium Spin Relaxation in a Ring-Deuterated // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 1986. Volume 141. p. 335-347.
21. X. Shen, R.Y. Dong // *The Journal of Chemical Physics*. 1998. Volume 88. p. 1443.

22. A.J. Leadbetter, F.P. Temme, A. Heidemann, W.S. Howells // Chemical Physics Letters. 1975. Volume 34. p. 363.

УДК 539.3

СВЯЗЬ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО И РЕАЛЬНОГО ПРЕДЕЛОВ ПРОЧНОСТИ УПРУГИХ МАТЕРИАЛОВ

С.И. Якушина, к.т.н.

ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева»

e-mail: *Jakushina@rambler.ru*

В.Ю. Преснецова, к.т.н.

ФГБОУ ВО «Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева»

e-mail: *alluvian@mail.ru*

В данной работе предлагается упрощенная модель явления разрушения упругого материала, позволившая установить причины и механизм связи между теоретическим пределом прочности на растяжение и реальным разрушающим напряжением.

Предлагается теория, лежащая в основе построения математической модели конечной стадии процесса разрушения адгезионного контакта слоистого композита и его элементов.

Тело B , представлено в виде объединения элементарных частей - ячеек ΔB_n , $n = 1, \dots, N$: $B = \bigcup_{n=1}^N \Delta B_n$, $\Delta B_n \cap \Delta B_m = \emptyset$, $m \neq n$ (рисунок 1 а). Основой послужили опытные данные, изображенные на рисунке 1 – 1б и 1в.

Для учета неоднородности материала при континуальном описании для структурной ячейки вводятся внутренние параметры [1] и осредненные характеристики материала.

Допускается, что в каждой структурной ячейке ΔB_n в отсутствии внешней нагрузки имеется трещина бесконечно малых размеров (рисунок 1а).

Область Ω_D влияния трещины на состояние материала вокруг нее условно делится на две не пересекающиеся области Ω_α и $\Omega_{1-\alpha}$. Справедливы соотношения:

$$V_D : V_\alpha : V_{1-\alpha} = A_D : A_\alpha : A_{1-\alpha} = 1 : \alpha : 1 - \alpha.$$

где α – относительная площадь части сечения области Ω_D плоскостью трещины, не подвергшаяся разрушению; $\beta = 1 - \alpha$ – поврежденность этого сечения трещиной ($\alpha = A_\alpha / A_D$, $\beta = A_{1-\alpha} / A_D$).