

УДК 541.64:538.6

**ТЕРМОТРОПНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ
В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ**

Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А.

Обзор

Рассмотрены основные представления об электро- и магнитооптическом поведении полимерных жидкокристаллов. Дан анализ основных экспериментальных фактов, позволивший выделить две основные тенденции в развитии исследований влияния внешних полей на жидкокристаллические полимеры: эффекты, обнаруженные в полимерах и присущие низкомолекулярным системам, и процессы, обусловленные полимерным состоянием жидкокристаллов. Обсуждены возможные пути практического использования жидкокристаллических полимеров в качестве сред (пленочных материалов) с регулируемыми оптическими характеристиками.

В настоящее время хорошо известно, что полимеры, содержащие мезогенные группы как в основных, так и в боковых цепях макромолекул, могут находиться в состоянии, по целому ряду признаков эквивалентном жидкокристаллическому состоянию низкомолекулярных соединений [1–5]. Развитие исследований термотропных полимерных жидкокристаллов, начавшееся реально менее 10 лет назад, происходило по двум параллельным направлениям: во-первых, разрабатывались различные подходы к синтезу жидкокристаллических полимеров путем введения мезогенных групп в состав основных и боковых цепей макромолекул методами поликонденсации, полимеризации и сополимеризации и, во-вторых, исследовались «полимерные» особенности жидкокристаллов с точки зрения их структуры и свойств. К числу наиболее важных доказательств возможности существования полимеров в жидкокристаллическом состоянии следует отнести их способность к ориентации под действием внешних электрических и магнитных полей. Именно благодаря этому свойству низкомолекулярные жидкие кристаллы уже сегодня нашли широкое практическое применение в качестве электрооптических материалов. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов имеет давнюю историю. Исследованию этих вопросов посвящено большое количество оригинальных работ и монографий [6].

Что касается электро- и магнитооптики полимерных систем, то интерес к исследованию их ориентационного поведения в электрических и магнитных полях появился лишь в последние 2–3 года. Число публикаций в данном направлении пока ограничено, поэтому полная систематизация особенностей поведения жидкокристаллических полимеров во внешних полях пока еще преждевременна. Вместе с тем прогресс в развитии этих исследований привел к существенному расширению общих представлений о структуре и свойствах жидкокристаллических полимеров и потребовал определенного обобщения основных закономерностей, присущих именно макромолекулярным системам. В связи с этим в настоящем обзоре основной упор будет сделан на описание качественной картины наблюдаемых явлений с анализом сходства и отличий в поведении полимерных и низкомолекулярных жидких кристаллов по отношению к действию внешних полей.

Прежде всего кратко рассмотрим основные типы электро- и магнитооптических явлений, известных для низкомолекулярных жидких кристаллов, в первую очередь для нематических жидких кристаллов.

Понятие об электро- и магнитооптических эффектах в низкомолекулярных жидких кристаллах. В основе большинства известных электро- и магнитооптических эффектов лежит переориентация директора L (или оптической оси) макроскопического объема жидкого кристалла под действием поля или потока жидкости. Непосредственной причиной ориентации является анизотропия электрических и магнитных свойств среды (диэлектрической и диамагнитной восприимчивости, электропроводности). Кроме того, процессы перестройки зависят от исходной ориентации молекул жидкого кристалла и его вязкоупругих свойств. Изменение же оптических свойств в результате переориентации есть уже следствие оптической анизотропии жидкокристаллической среды.

На рис. 1 схематически изображена группа эффектов, известных и описанных для нематических жидких кристаллов в электрическом E и маг-

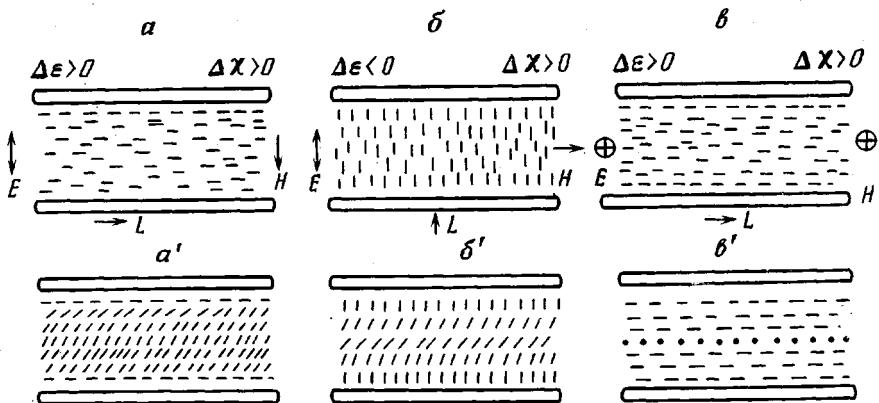


Рис. 1. Эффект Фредерикса в электрическом E и магнитном H полях, соответствующий деформации поперечного (a, a') и продольного (b, b'), а также деформации кручения (b, b'') при горизонтальной (a), вертикальной (b) и твист (закрученной) (b'') исходной ориентации молекул жидкого кристалла [6]

нитном H полях [7]: это S -, B - и T -эффекты, соответствующие деформациям поперечного (splay) и продольного (bend) изгибов, а также и деформации кручения (torsion). Начальная ориентация молекул жидкого кристалла задана, как это изображено на рисунке. Переориентация является результатом взаимодействия поля с дипольным моментом среды и не связана с электропроводностью вещества. Вследствие анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ и диамагнитной восприимчивости $\Delta\chi$ свободная энергия нематического жидкого кристалла во внешнем поле имеет минимум при вполне определенной ориентации директора относительно поля. При положительной величине $\Delta\epsilon$ директор стремится установиться вдоль поля (рис. 1, a), при отрицательной — перпендикулярно к нему (рис. 1, b). Поскольку $\Delta\chi$ больше нуля, в магнитном поле направление ориентации всегда совпадает с направлением поля. Переориентация вызывает упругие деформации жидкого кристалла, которые являются препятствующим ей фактором. Поэтому процесс ориентации носит пороговый характер, и его начало соответствует условию, когда крутящий момент электрических сил становится равным возвращающему моменту упругих сил. Соответствующие величины порогового напряжения электрического поля U_0 или напряженности магнитного поля H_0 определяются следующими выражениями:

$$U_0 = \pi \sqrt{\frac{4\pi K_u}{\Delta\epsilon}}, \quad H_0 = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{4\pi K_u}{\Delta\chi}}, \quad (1)$$

где K_u — константы упругости, отвечающие различным типам деформации жидкого кристалла: деформации поперечного и продольного изгибов при S - и B -эффектах (рис. 1, a', b') и деформации кручения при T -эффекте (рис. 1, b''); d — толщина слоя жидкого кристалла.

Кинетические характеристики ориентации зависят не только от упругих постоянных жидкого кристалла, но и от его вязкости. Если время ориентации, или (как его принято называть) время включения электрооптического эффекта $\tau_{вкл}$ составляет 10^{-3} с, то релаксация после отключения протекает значительно медленнее (время выключения $\tau_{выкл} \sim 10^{-2} - 10^{-1}$ с)

$$\tau_{вкл} = 4\pi\gamma d^2 / \Delta\varepsilon U^2 - 4\pi^3 K_{ii}, \quad \tau_{выкл} = \gamma d^2 / \pi^2 K_{ii}, \quad (2)$$

где γ — коэффициент вращательной вязкости нематика.

Вторая группа эффектов, о которых пойдет речь, — это явления электрогидродинамической неустойчивости, обусловленные движением жидкости во внешнем электрическом поле. В жидких кристаллах такая неустойчивость возникает только при достаточно большой примесной электропроводности вещества. Существуют два механизма возникновения электроги-



Рис. 2. Картинны электрогидродинамической неустойчивости в нематических жидкких кристаллах: а — домены Капустина — Вильямса, б — осциллирующие домены типа «шевронов» [6]

дродинамической неустойчивости в нематических жидкких кристаллах. Один из них, «изотропный», не является специфичным для жидких кристаллов и может наблюдаться при любых значениях $\Delta\varepsilon$ и анизотропии электропроводности $\Delta\sigma$. В этом случае электрогидродинамический процесс заключается в движении жидкости в градиенте электрических сил, возникающем из-за неоднородности распределения заряда и поля по объему образца [6].

Причиной возникновения второго типа неустойчивости по механизму Карра — Хелфриха [8, 9] является анизотропия электропроводности. Пространственное разделение зарядов в электрическом поле приводит к появлению момента электрических сил, создающего цилиндрические потоки жидкости. В результате ориентация молекул жидкого кристалла с $\Delta\varepsilon < 0$ и $\Delta\sigma > 0$ оказывается аномальной, и оптически этот эффект проявляется либо в виде характерной периодической текстуры так называемых доменов Капустина — Вильямса (рис. 2, а), либо в виде шевронных структур (рис. 2, б) [10, 11]. Доменные структуры наблюдаются в полях, незначительно превышающих пороговые. При дальнейшем увеличении напряжения из-за роста скорости потоков движение становится турбулентным и сопровождается интенсивным рассеянием света (эффект динамического рассеяния света) [12, 13].

В целом в области электрооптики низкомолекулярных жидкких кристаллов накоплен большой экспериментальный материал, установлены строгие количественные закономерности и, наконец, дано теоретическое описание наблюдавшихся явлений.

Иная ситуация наблюдается в электро- и магнитооптике полимерных систем. Основной вопрос, который возник три года назад, заключался в том, могут ли полимерные жидкие кристаллы, как и низкомолекулярные, изменять свои свойства под влиянием внешних полей. Положительный ответ на этот вопрос снял бы последние сомнения в адекватности жидкокристаллического состояния полимеров и низкомолекулярных жидкких кри-

Таблица 1

Структурный тип мезофазы, температуры стеклования и прояснения некоторых нитрилсодержащих жидкокристаллических полимеров гребнеобразного строения

| Полимер, № | Значения Y, m и X в формуле полимера | | | T_c° | $T_{пр}^\circ$ | Тип мезо- фазы * | | | |
|---|--------------------------------------|----|--|-------------|----------------|-------------------------|--|--|--|
| | Y | m | X | | | | | | |
| $-[-CH_2-C(Y)-]_n-$ | | | | | | | | | |
| \downarrow $COO-(CH_2)_m-O-C_6H_4-COO-C_6H_4X$ | | | | | | | | | |
| 1a ** | CH ₃ | 6 | CN | 60 | 213 | S $\xrightarrow{203}$ N | | | |
| | CH ₃ | 6 | C ₆ H ₅ OCH ₃ | | | | | | |
| 1б ** | CH ₃ | 6 | CN | 60 | 227 | S $\xleftarrow{198}$ N | | | |
| | CH ₃ | 2 | C ₆ H ₅ OCH ₃ | | | | | | |
| 1в ** | CH ₃ | 2 | CN | 70 | 195 | N | | | |
| | CH ₃ | 6 | C ₆ H ₅ OCH ₃ | | | | | | |
| 1г ** | CH ₃ | 2 | CN | — | 224 | N | | | |
| | CH ₃ | 2 | C ₆ H ₅ OCH ₃ | | | | | | |
| 2а | H | 2 | CN | 62 | 93 | N | | | |
| 2б | H | 6 | CN | 25 | 109 | N | | | |
| 2в | H | 2 | N=CH-C ₆ H ₅ CN | 72 | 267 | N | | | |
| 2г | H | 6 | N=CH-C ₆ H ₅ CN | 35 | 211 | N | | | |
| $-[-CH_2-C(Y)-]_n-$ | | | | | | | | | |
| \downarrow $COO-(CH_2)_m-O-C_6H_4-C_6H_4-X$ | | | | | | | | | |
| 3а | CH ₃ | 2 | CN | 95 | — | — | | | |
| 3б | CH ₃ | 5 | CN | 60 | 121 | S | | | |
| 3в | CH ₃ | 11 | CN | 40 | 121 | S | | | |
| 4а | H | 2 | CN | 50 | 112 | N | | | |
| 4б | H | 5 | CN | 40 | 120 | N | | | |
| 4в | H | 11 | CN | 25 | 145 | S | | | |
| $-[CH_2-C(Y)-]_n-$ | | | | | | | | | |
| \downarrow $COO-(CH_2)_m-O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-X$ | | | | | | | | | |
| 5а | CH ₃ | 6 | CN | 35 | 125 | S | | | |
| 5б | CH ₃ | 11 | CN | 25 | 155 | S | | | |
| 6а | H | 6 | CN | 20 | 158 | N | | | |
| 6б | H | 11 | CN | 10 | 169 | S | | | |

* S — смектическая, N — нематическая форма жидкого кристалла.

** Сополимер.

сталлов. Кроме того, в этом случае внешние поля могли бы стать единственным методом целенаправленного управления структурой жидкокристаллических полимеров, а электро- и магнитооптические эффекты — эффективным методом исследования с целью получения количественной информации о целом ряде физических характеристик полимерных жидкых кристаллов.

Ориентационные эффекты в жидкокристаллических полимерах. Первые положительные результаты по влиянию электрического поля были получены при изучении жидкокристаллических полимеров гребнеобразного строения [14–16]. Успех зависел прежде всего от выбора объектов, который базировался на закономерностях, четко установленных для низкомолекулярных жидких кристаллов: ориентация в электрическом поле происходит тем легче, чем больше постоянный дипольный момент и анизотропия поляризуемости молекул. Суммарной мерой является анизотропия диэлектрической проницаемости, равная разности диэлектрических проницаемостей, измеряемых вдоль направления внешнего поля $\epsilon_{||}$ и перпендикулярно ему ϵ_{\perp}

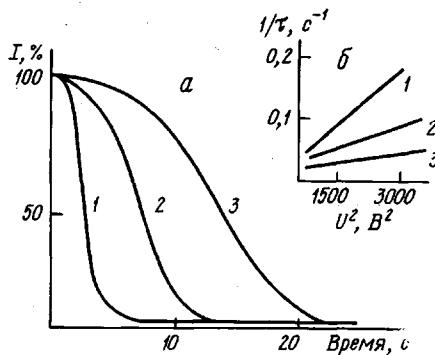
$$\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$$

Для молекул вытянутой формы, постоянный дипольный момент которых направлен вдоль длинной оси молекулы, величина $\Delta\epsilon$ жидкого кри-

сталла всегда больше нуля. С учетом этого группами исследователей в СССР и ФРГ были синтезированы различные типы мезогенных смектических и нематических полимеров, содержащих на конце боковой цепи нитрильную группу: акриловые и метакриловые полимеры с циандифенильными [16–18], фенилбензоатными [14, 19] и азометиновыми мезогенными фрагментами [15, 18] (табл. 1). Введение нитрильной группы обеспечило большую положительную величину параллельной составляющей дипольного момента в направлении боковой цепи и, как следствие, достаточно большую величину $\Delta\epsilon > 0$ [15], определяющую ориентацию в электрическом поле.

Первый эффект, о котором пойдет речь,— это эффект Фредерикса в электрическом поле. Собственно электрооптический эффект заключается

Рис. 3. Кинетика изменения оптического пропускания (поляроиды скрещены) приложении электрического поля к слою нематического гребнеобразного полимера с $\Delta\epsilon > 0$ (напряжение U_1 (1) $> U_2$ (2) $> U_3$ (3)) (а) и зависимость обратного времени ориентации от квадрата напряжения при температуре T_1 (1) $> T_2$ (2) $> T_3$ (3) (б) [16]



в следующем: если к нематическому полимеру, оптическое пропускание которого условно принять за 100%, приложить низкочастотное электрическое поле, то оптическое пропускание уменьшается практически до нуля, что свидетельствует об изменении ориентации жидкокристаллического полимера (рис. 3). Анализ кинетических характеристик ориентации в зависимости от напряженности электрического поля, проведенный в работе [16], и исследование диэлектрической релаксации для жидкокристаллического полимера 4б (табл. 1) [20–23] позволили сделать вывод о том, что наблюдаемый процесс в нематическом полимере аналогичен эффекту Фредерикса в электрическом поле для нематиков, имеющих $\Delta\epsilon > 0$, с той лишь разницей, что в случае гребнеобразного полимера речь идет об ориентации боковых групп макромолекул.

Ориентацию, индуцированную электрическим полем, удается зафиксировать, охлаждая полимер ниже температуры стеклования. Структура образовавшейся полимерной пленки в оптическом отношении эквивалентна структуре оптически одноосного положительного монокристалла с осью, направленной параллельно электрическому полю. Об этом свидетельствует характерная коноскопическая фигура в виде центрированного «мальтийского креста» (рис. 4). Текстуррентгенограммы ориентированных пленок в виде двух диффузных дугообразных максимумов, расположенных на экваторе рентгенограммы, указывают на ориентацию боковых групп макромолекул в направлении действия поля перпендикулярно плоскости пленки. Эти результаты оказались однозначным, убедительным аргументом в пользу того, что под действием электрического поля происходит ориентация боковых групп макромолекул, которые располагаются вдоль его силовых линий, образуя характерную для низкомолекулярных жидких кристаллов гомеотропную текстуру [17].

Иными словами, несмотря на химическое связывание мезогенных групп полимерными цепями, ориентационное поведение полимерного нематического жидкого кристалла аналогично поведению низкомолекулярных нематиков (во всяком случае, в качественном отношении). Что касается количественных закономерностей, то здесь прежде всего следует рассмотреть вопрос о влиянии ММ полимера на кинетические характеристики ориентации. Как видно из приведенных на рис. 5, а кинетических кривых изменения оптического пропускания, измеренного в скрещенных поляроидах,

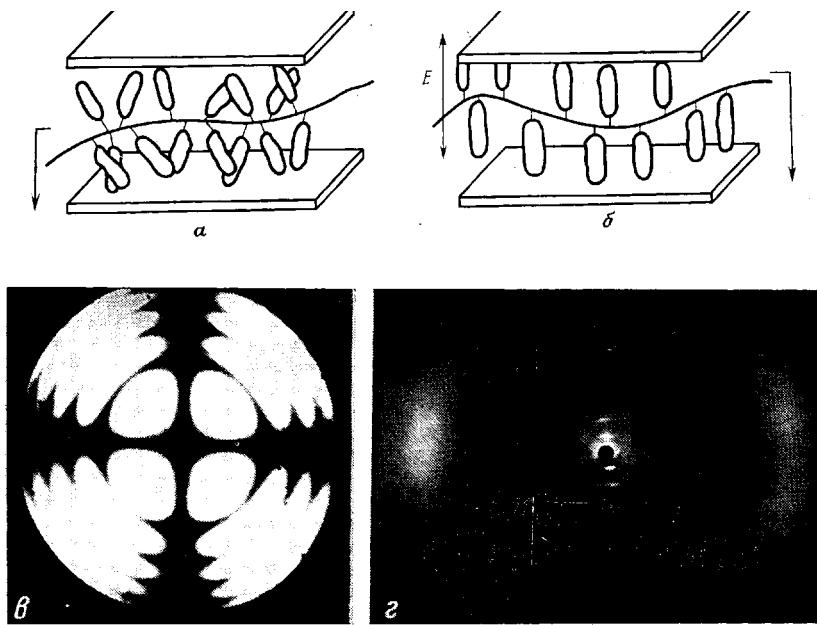


Рис. 4. Схема расположения мезогенных групп в макромолекуле гребнеобразного жидкокристаллического полимера в «невозмущенном» состоянии (а) и под действием электрического поля (б), коноскопическая картина (с) и рентгенограмма ориентированной пленки полимера 4б, снятая перпендикулярно направлению поля (д) [17].

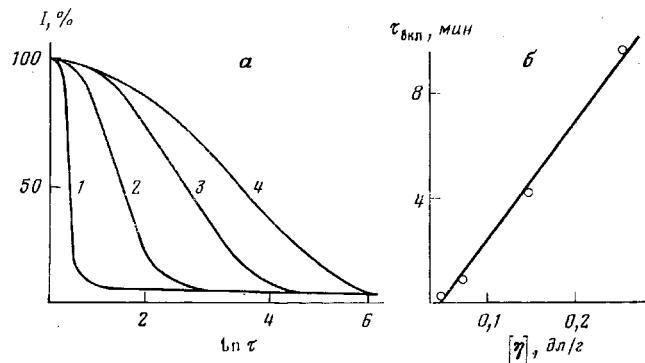


Рис. 5. Кинетика изменения оптического пропускания (поляроиды скрещены) при приложении электрического поля ($U=100$ В, $f=50$ Гц, толщина слоя $d=12$ мкм $\Delta T=T_{\text{пр}}-T_{\text{эксп}}=3^\circ$) к полимеру 4б со степенью полимеризации $\bar{P}_w=20$ (1), 70 (2) и 240 (3) и 1200 (4) (а) и зависимость времени включения эффекта Фредерикса от характеристической вязкости полимера 4б (б) [24].

длительность ориентации в значительной степени зависит от степени полимеризации, возрастаая с ее увеличением (рис. 5, б) [24–26]. Обратный процесс релаксации ориентации также в существенной степени определяется ММ полимера. Так, в работе [24] разориентацию не наблюдали уже при степенях полимеризации $P_w \sim 70$ и выше. Вместе с тем приведенные в табл. 2 значения времени включения и выключения электрооптического эффекта, полученные Рингсдорфом с сотр. [19] для некоторых CN-содержащих акриловых полимеров оказались вполне сопоставимы по величине с соответствующими значениями для низкомолекулярных нематиков, что позволило даже прогнозировать перспективы использования «быстродействия» полимерных жидкких кристаллов. Вероятно, малые времена ориентации и релаксации, наблюдавшиеся в работе [19], скорее всего, свидетельствуют о крайне низких степенях полимеризации полимеров. Именно по-

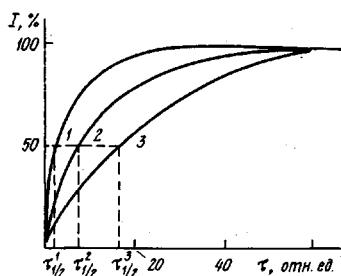


Рис. 6

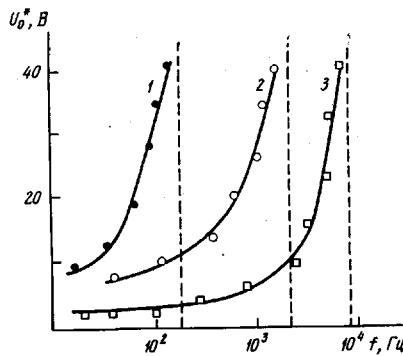


Рис. 7

Рис. 6. Характерные кинетические кривые изменения прозрачности в процессе ориентации нитрилсодержащих гребнеобразных полимеров при T_1 (1) $> T_2$ (2) $> T_3$ (3) ($\tau_{1/2}$ — время изменения оптического пропускания на 50% [27])

Рис. 7. Зависимость величины эффективного порогового напряжения эффекта Фредерикса от частоты приложенного электрического поля для полимера 4б. $\Delta T = 18$ (1), 12 (2) и 9° (3) [16]

этому корректное сопоставление свойств полимерных и низкомолекулярных жидкокристаллических требует точного указания ММ соответствующего полимера.

Как видно из приведенных на рис. 6 кривых изменения прозрачности в процессе ориентации, время ориентации сильно зависит от температуры [27]. Можно предположить, что такое сильное влияние температуры и степени полимеризации на скорость процесса связано с особенностями молекулярного механизма ориентации полимерных соединений.

Первые попытки исследования механизма структурных превращений жидкокристаллических полимеров в электрическом поле были сделаны в работе [27]. Изучение кинетических закономерностей ориентационного эффекта, проведенное для полимерных циандифенильных и азометиновых производных гребнеобразного строения (рис. 6), показало, что кривые изменения прозрачности I образца во времени отражают релаксационный процесс, протекающий в полимере во внешнем поле, и описываются уравнениями вида

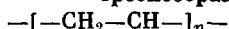
$$1 - \theta = e^{-k\tau^n}, \quad (3)$$

где θ — степень завершенности процесса, τ — время, k и n — константы ($n=1$ в широкой температурной области и не зависит от степени полимеризации).

Экспоненциальная зависимость k , играющей роль константы скорости ориентационного процесса, от температуры позволила рассчитать величину эффективной энергии активации E_a ориентационного процесса, которая составляет 80–200 кДж/моль в зависимости от типа полимера. В табл. 3

Таблица 2

Пороговые напряжения U_0 времена ориентации $\tau_{вкл}$ и релаксации $\tau_{выкл}$ для ряда гребнеобразных жидкокристаллических полимеров

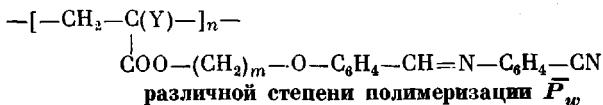


| X | m | ΔT | U_0 , В | $\tau_{вкл}$, с | $\tau_{выкл}$, с |
|--|---|------------|-----------|------------------|-------------------|
| CN | 2 | 22 | 60 | 14 | 87 |
| CN | 6 | 76 | 5 | 3 | 3 |
| $N=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ | 2 | 84 | 23 | 3 | 3 |
| $N=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ | 6 | 120 | 4 | 1 | 4 |

Примечание. Толщина слоя 20 мкм, ΔT — разность между температурой опыта и T_c .

Таблица 3

Энергия активации E_a и время ориентационного процесса $\tau_{1/2}$ для полимерных азометиновых производных



| Y | m | Тип мезофазы | \bar{P}_w | $\tau_{1/2}$, с | E_a , кДж/моль |
|---|-----|--------------|-------------|------------------|------------------|
| H | 6 | <i>N</i> | ~5–10 | 4 | — |
| | | | ~250 | 18 | 97 |
| | | | ~350 | 25 | 105 |
| | | | ~1200 | 510 | 105 |
| H H (80 мол. %) CH ₃ (20 мол. %) | 11 | <i>S</i> | — | 10 | 84 |
| | 6 | | — | 120 | 170 |
| | 11 | | — | — | — |

в качестве примера представлены соответствующие значения E_a для полимерных азометиновых производных. Значения E_a практически слабо зависят от степени полимеризации, как это видно из сопоставления полимеров, на два порядка различающихся значениями \bar{P}_w .

Таким образом, физическая модель ориентации гребнеобразного жидкокристаллического полимера во внешнем поле может быть признана адекватной реальному механизму, если она объясняет два экспериментальных факта (табл. 3): существенную зависимость времени ориентации от длины основной цепи макромолекулы \bar{P}_w и слабое влияние степени полимеризации на величину энергии активации процесса для данного полимера. Последнее является сильным аргументом в пользу того, что механизм ориентации в исследованном интервале ММ не изменяется.

Экспериментально определенные в работе [28] значения энергии активации вязкого течения (70–90 кДж/моль) нематического гребнеобразного полимера 4б (табл. 1) в жидкокристаллическом состоянии оказались также близкими к значениям E_a , приведенным в табл. 3. Все вышесказанное дает основание предположить, что в ориентационное движение в электрическом поле вовлекаются и сегменты макромолекул. Однако рост времени ориентации с увеличением степени полимеризации образца должен означать, что при этом происходит и изменение положения макромолекулы как целого. Движущей же силой процесса остается стремление к ориентации боковых ответвлений макромолекул, образующих жидкокристаллическую fazu с положительной величиной $\Delta\phi$.

Переход к смектическому полимеру гребнеобразного строения того же акрилового ряда не приводит к существенному изменению энергии активации переориентации (табл. 3), что совершенно нехарактерно для низкомолекулярных жидких кристаллов. Причину этого следует искать в полимерной природе исследуемых соединений, поскольку величину активационного барьера в данном случае, по-видимому, определяет не столько структура мезофазы, сколько подвижность (кинетическая гибкость) основной цепи, участвующей в ориентационном процессе.

Действительно, возрастание энергии активации ориентации сополимера, содержащего метакриловые звенья (табл. 3), и замедление ориентации при переходе к метакриловым гомополимерам [27] являются подтверждением решающей роли именно подвижности основных цепей в определении E_a и еще одним доказательством участия основной цепи в ориентации гребнеобразного полимера в электрическом поле.

Развивая уже наметившуюся аналогию между электрооптическим поведением полимерных и низкомолекулярных жидких кристаллов, следует остановиться на такой важной характеристике эффекта Фредерикса, как пороговое напряжение U_0 . Необходимо отметить, что понятие порога имеет смысл только для образцов с однородной исходной ориентацией. Вместе с тем до настоящего времени не удалось получить исходную гомогенную

ориентацию полимеров с $\Delta\epsilon > 0$, поэтому к абсолютным значениям пороговых напряжений следует пока относиться с известной осторожностью. Однако использование некоторого эффективного значения порогового напряжения, введенного в работе [16], позволяет установить определенные качественные закономерности. Например, в работе [16] за величину эффективного порогового напряжения U_0^* было принято то максимальное значение напряжения, при котором не происходит изменения оптического пропускания в системе по крайней мере в течение 15 мин. На этом основании была исследована частотная зависимость $U_0^* = \varphi(f)$. Полученные результаты (рис. 7) находятся в хорошем согласии с известной для низкомолекулярных нематиков зависимостью порогового напряжения эффекта Фредерикса от частоты электрического поля.

Существенное влияние на эффективное значение U_0^* оказывает и химическое строение полимера [19]. Так, полимеры с длинным метиленовым мостиком имеют невысокие значения U_0^* ($\sim 3-5$ В), близкие к соответствующим величинам для низкомолекулярных нематиков (табл. 2). В то же время для полимеров с более короткой связкой они оказались значительно выше. Опираясь на известное соотношение (уравнения (1)) и предполагая, что значения параметра порядка S и $\Delta\epsilon$ для нематических полимеров с одинаковой мезогенной группой практически одинаковы, обнаруженное изменение U_0^* интерпретировали в работе [19] как результат существенного различия в константах упругости полимерных нематиков с разной длиной метиленового фрагмента (табл. 2)

$$K_{11}^{2a} : K_{11}^{2b} \sim 100 : 1, \quad K_{11}^{2a} : K_{11}^{2c} \sim 36 : 1.$$

Хотя этот вывод носит предположительный характер, однако сам по себе экспериментальный факт заслуживает серьезного количественного анализа. К сожалению, до настоящего времени в литературе отсутствуют данные по константам упругости жидкокристаллических полимеров, и один из вопросов, который требует ответа на сегодняшний день — это оценка упругих характеристик полимерных жидких кристаллов и определение влияния химического строения макромолекул и степени полимеризации на их значения.

В работе [16] было обнаружено существенное влияние частоты электрического поля на время и степень ориентации жидкокристаллических полимеров, а также на величину эффективного порогового напряжения U_0^* . Приведенная на рис. 7 зависимость $U_0^* = \varphi(f)$ указывает на существование некоторой частоты f_0 , при которой $\Delta\epsilon$ обращается в ноль, и далее происходит смена знака вследствие изменения доли ориентационной поляризации. Об этом свидетельствует и экспериментально обнаруженное в той же работе увеличение скорости релаксации ориентации в высокочастотных полях: как видно из рис. 8, выключение поля нарушает гомеотропную ориентацию, и система разориентируется (кривая 2). При повторном включении поля (в момент $t=135$ с), частоту которого увеличивали от опыта к опыту (кривые 3–6), скорость возвращения системы в исходное ориентированное состояние уменьшается (кривые 3, 4). При частотах, превышающих критическую частоту, в данном случае равную 6 кГц, происходит переориентация, вызванная, по-видимому, разворотом мезогенных групп в направлении, перпендикулярном приложенному полю (кривые 5, 6). Подобное явление может быть действительно объяснено сменой знака $\Delta\epsilon$ — эффектом, хорошо известным для низкомолекулярных жидких кристаллов с положительной величиной $\Delta\epsilon$, имеющих поперечную компоненту дипольного момента. Полимерная специфика проявляется здесь в снижении частоты смены знака, по-видимому, вследствие высокой вязкости полимеров. Кроме того, в силу кинетических ограничений в полимерах охлаждением ниже T_c можно зафиксировать ориентацию, не отвечающую знаку $\Delta\epsilon$ при данной температуре.

Эффект «гость — хозяин». В полимерах обнаружен еще один эффект, описанный для низкомолекулярных жидких кристаллов и являющийся следствием перехода Фредерикса. Это — так называемый эффект «гость — хозяин», где роль «хозяина» играет жидкокристаллическая полимерная

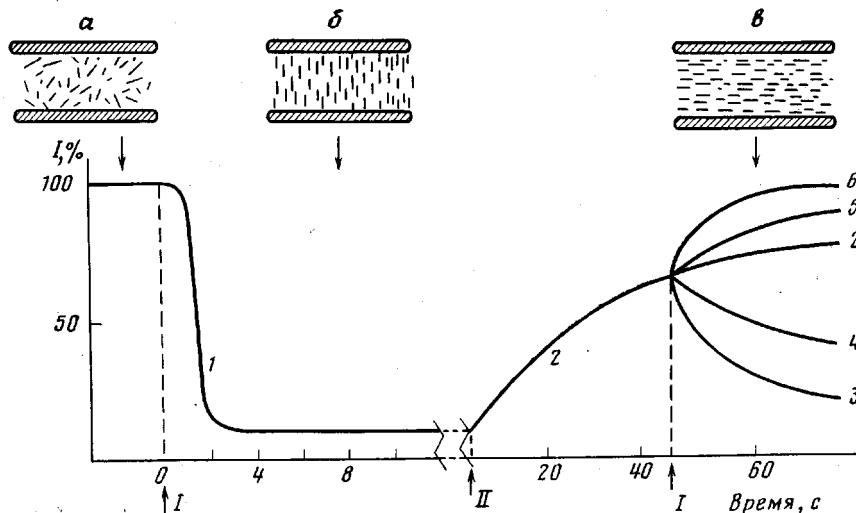
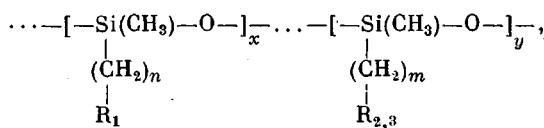


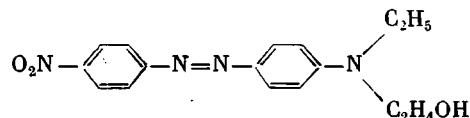
Рис. 8. Зависимость оптического пропускания от времени для полимера 4б ($\bar{P}_w=20$, $T=T_{\text{пр}}-T_{\text{эксп}}=2^\circ$). $U=85$ (1, 3–6) и 0 (2); $f=50$ Гц (1), 1 (3), 5 (4), 7 (5) и 20 кГц (6) [16]. Стрелками обозначены моменты включения (I) и отключения поля (II). Вверху схематически изображена ориентация боковых ответвлений макромолекул в исходном состоянии (a), гомеотропном слое (b) и в поле высокой частоты (c)

матрица, а на правах «гостя» выступает краситель, молекулы которого имеют вытянутую форму и осциллятор поглощения направлен вдоль длиной оси молекулы. Последние исследования показали, что введение красителя в полимер можно осуществлять как непосредственно [29, 30], так и путем связывания молекул «гостя» полимерной матрицей. Это было сделано в работе [31] на примере полимера с силоксановой основной цепью

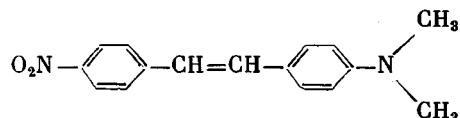


где $n=3, 4, 6$; $m=3$; $\text{R}_1=\text{OC}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$; $\text{R}_2=\text{COOChol}$ (Chol – холестерил); $\text{R}_3=\text{OC}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9(\text{Cl}, \text{NO}_2)$.

Введение низкомолекулярного азокрасителя [29]



или производного стильбена [30]



в полимерный жидкий кристалл в количестве 1–2 вес. % не влияет на свойства мезофазы. При этом удалось наблюдать, как мезогенные группы, ориентируясь под действием электрического поля, увлекают за собой молекулы красителя (рис. 9), вызывая тем самым появление или изменение окраски в зависимости от типа красителя, знака $\Delta\epsilon$ и параметров внешнего поля. Описанные в работах [29–31] эксперименты по изучению эффектов «гость – хозяин» в нематических полимерах с помощью ковалентно связанных с полимером и механически введенных молекул дихроичных красителей свидетельствуют о возможности получения управляемых цветовых индикаторов.

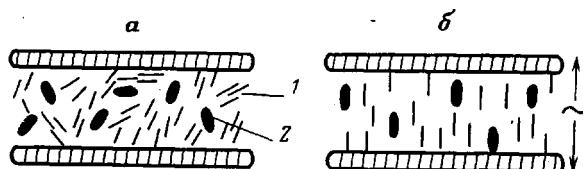


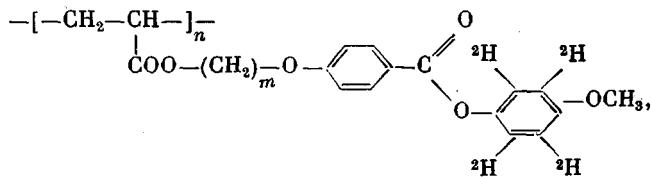
Рис. 9. Схема эффекта «гость – хозяин»: а – поле выключено, б – включено. 1 – мезогенные группы; 2 – молекулы красителя

На использовании эффекта «гость – хозяин» основан один из методов определения параметра порядка S жидкого кристалла. Анализ дихроичного отношения планарно ориентированной пленки нематического гребнеобразного полимера с добавкой низкомолекулярного красителя позволил оценить параметр порядка жидкокристаллической матрицы, который оказался равным 0,3 [30].

В то же время сопоставление оптической плотности красителя в изотропном расплаве и гомеотропно ориентированном слое в соответствии с методикой [32] дало значение $S=0,5$. Последнее хорошо согласуется с параметром порядка как низкомолекулярных нематиков, так и красителя (0,48) химически связанных с полимером [31].

Таким образом, введение красителя в полимерный жидкий кристалл позволяет получить совместимые композиции полимера и красителя, что в сочетании с эффектом «гость – хозяин» в электрическом поле открывает возможности, с одной стороны, для варьирования цветовых характеристик полимерных жидкокристаллических пленок, а с другой, – для получения количественной информации о параметре порядка жидкого кристалла.

Влияние магнитного поля на жидкокристаллические полимеры. Как уже упоминалось выше, эффект Фредерикса может быть индуцирован действием как электрического, так и магнитного полей. В силу анизотропии диамагнитной восприимчивости жидкокристаллические полимеры, так же как и низкомолекулярные жидкие кристаллы, оказались способны к ориентации в магнитном поле, что было продемонстрировано в экспериментах по ЯМР в полимерах, содержащих дейтерозамещенные фениловые эфиры *n*-оксибензойной кислоты [33]



($m=2$ и 6) и циандифенильные фрагменты [34].

В последней работе ориентация в магнитном поле фиксировалась как по широкополосным спектрам ЯМР ^1H , так и рентгенографически. Переход от изотропно-жидкой фазы к жидкокристаллической сопровождается превращением острого синглета (рис. 10, а) в ЯМР спектре в частично разрешенный триплет, характерный для ориентированного состояния жидкого кристалла (рис. 10, б). Данные рентгенографического анализа свидетельствуют о том, что, как и в случае электрического поля, в магнитном поле происходит упорядочение боковых групп гребнеобразных макромолекул.

По величине расщепления между боковыми компонентами частично разрешенного триплета, возникающего за счет прямого диполь–дипольного взаимодействия протонов бензольных колец, был рассчитан параметр порядка жидкокристаллического полимера в соответствии с формулой

$$\Delta f = \frac{AS}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1), \quad (4)$$

где Δf – расстояние между боковыми компонентами спектра в кГц, A – постоянная, зависящая от строения жидкокристаллического соединения, α – угол между направлением преимущественной ориентации и направлением магнитного поля, равный нулю для жидкокристаллической фазы нематического типа. Полученное значение $S=0,45$, как отмечалось выше, хорошо согласуется со значениями параметра порядка нематических полимеров, определяемыми другими методами [29–31, 35]. С другой стороны, это значение практически вдвое ниже параметра порядка, измеренного методом ЯМР для смектического дейтерозамещенного полимера с $m=6$ ($S=0,85$) [33]. По аналогии с низкомолекулярными жидкими кристалла-

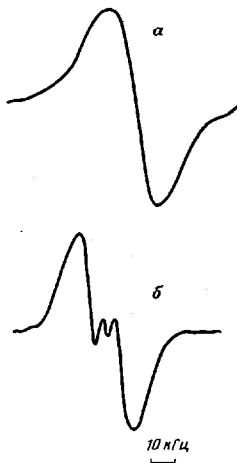


Рис. 10

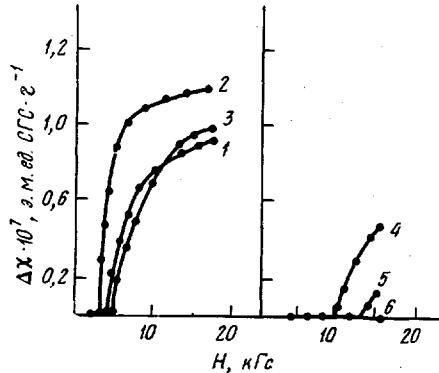


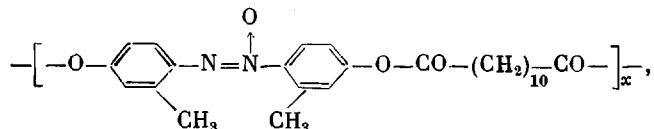
Рис. 11

Рис. 10. Спектры ЯМР ^1H полимера 4б при различных температурах: a – в изотропном расплаве при 120° ; b – в жидкокристаллической фазе при 80° [34]

Рис. 11. Влияние величины напряженности магнитного поля H на способность к ориентации линейных жидкокристаллических полизифиров с различной длиной гибкой связки m (число метиленовых звеньев). $m=5$ (1), 6 (2), 8 (3), 7 (4), 9 (5) и 12 (6) [39]

ми это различие может быть связано со значительно большим структурным совершенством смектических фаз и в полимерных системах.

Если ориентация в электрическом поле до настоящего времени была обнаружена только для полимеров гребнеобразного строения, то в магнитном поле ее наблюдали и для линейных полимеров, несущих мезогенные группы в основных цепях макромолекул. Блумштейну с сотр. [36] удалось получить текстуррентгенограмму нематического азоксипроизводного



ориентированного в магнитном поле 1,17 Т. Авторы отмечают весьма высокие для нематической фазы значения параметра порядка, равные 0,72–0,88, и необычное для классических нематиков значительное увеличение амплитуды молекулярных движений с ростом температуры. Для объяснения наблюдавшихся закономерностей они выдвинули предположение о возможном упорядочении не только мезогенных, но и гибких участков полимерных цепей под влиянием внешнего магнитного поля. Большой жесткостью макромолекулярных цепей по сравнению с низкомолекулярными аналогами, содержащими свободные концевые группы, объясняется [37] и высокое значение анизотропии диамагнитной восприимчивости, измерен-

ное для жидкокристаллического полиэфира и равное $1,4 \cdot 10^{-7}$ э.м.ед. СГС· г^{-1} ($\Delta\chi \sim 1 \cdot 10^{-7}$ для низкомолекулярных жидкокристаллов [38]).

Однако при анализе ориентационных свойств линейных полимеров во внешних полях возникает естественный вопрос: какое число звеньев включается в жидкокристаллический домен, ориентирующийся под влиянием электрического или магнитного полей? Ясности в этом вопросе пока нет, поэтому нельзя предсказать, можно ли олигомерные фрагменты длиной в 10–20 и даже 30 мономерных звеньев рассматривать как адекватные модели полимерных цепей. Возможно, что переход к полимерам с более высокими степенями полимеризации вызовет существенное изменение и механизма ориентации.

Первая попытка более детально разобраться в механизме процессов, протекающих в магнитных полях, была предпринята в работе [39]. В рассматриваемом ими гомологическом ряду олигополиэфиров со степенями полимеризации от 20 до 30 звеньев были выбраны системы, отличающиеся числом метиленовых групп в гибком фрагменте (табл. 4).

Были проведены детальные исследования зависимости $\Delta\chi$ от напряженности магнитного поля, а также кинетические измерения. В табл. 4 суммированы основные ориентационные характеристики исследованных полимеров, а именно минимальное значение напряженности магнитного поля H_{\min} , необходимое для спонтанной ориентации полимера, время τ_{\min} , за которое ориентация достигает насыщения в максимальном поле $H=15$ кГс, и соответствующие значения анизотропии диамагнитной восприимчивости $\Delta\chi$. Хорошо видно, что при сравнимой величине степени полимеризации x длина гибкого участка оказывает существенное влияние на ориентационное поведение олигомеров в магнитном поле. При переходе от полимера с $m=5$ к полимеру с $m=12$ наблюдается значительное изменение сдвиговой вязкости η жидкокристаллического расплава и одновременно его способности к ориентации. Если образцы с коротким метиленовым фрагментом хорошо ориентируются в полях напряженностью до 15 кГс, то с ростом m ориентация ухудшается, а в пределе при $m=12$ олигомер вообще перестает ориентироваться в полях исследуемой напряженности (рис. 11).

Авторы обсуждаемой работы не дают ответа на принципиальный вопрос: влияет ли сдвиговая вязкость непосредственно на процессы ориентации или же она является отражением существенных структурных изменений жидкокристаллического полимера при увеличении длины гибкой связки? Второе предположение представляется более вероятным, поскольку в ориентационных процессах в магнитных полях существенную роль должна играть вращательная, а не сдвиговая вязкость. В целом же на сегодняшний день этот вопрос остается открытым, и изучение ориентационных явлений в линейных полимерах требует детального сопоставления результатов наблюдаемых электро- и магнитооптических явлений с молекулярными и структурными характеристиками соответствующих полимеров.

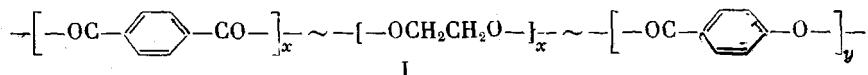
Процессы электрогидродинамической неустойчивости в жидкокристаллических полимерах. Вторая группа эффектов связана с возникновением в жидкокристаллических полимерах электрогидродинамических неустой-

Таблица 4

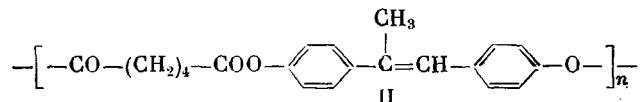
Вязкостные и ориентационные характеристики гомологического ряда полиэфиров $-[-(\text{CH}_2)_m-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCO}-]_x$, подвергнутых воздействию магнитных полей

| m | η , сП | [η], дл/г | x | H_{\min} , кГс | τ (мин) при $H=15$ кГс | $\Delta\chi$ (10^7 э.м.ед. СГС) |
|-----|-------------|------------------|-------|------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 5 | 1100 | 0,29 | — | 4 | 0 | 1,1 |
| 6 | 1635 | 0,52 | 25 | 4 | 0 | 1,18 |
| 5 | 2620 | 0,50 | 25 | 4 | 20 | 1,00 |
| 8 | 4380 | 0,50 | 21–27 | 5 | 30 | 0,98 |
| 7 | 5255 | 0,50 | 20–30 | 10 | 130 | 0,90 |
| 9 | 7885 | 0,63 | 23–24 | 13 | 190 | 0,48 |
| 12 | 33 290 | 0,86 | 21 | — | 210 | 0 |

чивостей, аналогичных наблюдаемым в низкомолекулярных жидкокристаллах. Кригбаум с сотр. [40–42] описали образование доменных картин, напоминающих домены Капустина – Вильямса (рис. 12) в двух различных линейных полимерах: сополиэфире терефталевой и оксибензойной кислот с этиленгликолем

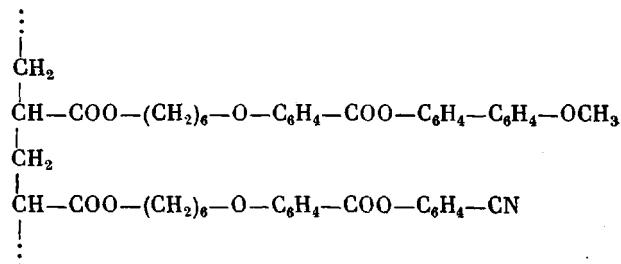


и эфире 4,4'-дигидрокси- α -метилстильбена и адипиновой кислоты

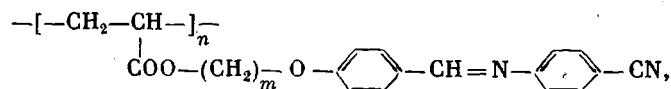


Обнаружение электрогидродинамических нестабильностей можно рассматривать прежде всего как однозначный тест на присутствие термотропной нематической фазы, причём появление доменов Вильямса и флюктуирующих доменов в режиме проводимости служит доказательством того, что такие полимеры характеризуются отрицательной анизотропией диэлектрической проницаемости ($\Delta\epsilon < 0$) и положительной анизотропией электропроводности ($\Delta\sigma > 0$). Времена развития доменных структур в жидкокристаллических полимерах в отличие от низкомолекулярных жидкокристаллов составляют многие десятки минут, что безусловно связано с высокой вязкостью полимерных расплавов. В полимере II, имеющем меньшую ММ, чем полимер I, время образования доменов составляет десятки секунд и, кроме того, можно наблюдать появление турбулентных вихрей и динамическое рассеяние света, которое в полимере I не обнаружено. Аналогичные результаты для некоторых линейных нематических полимеров были получены в недавно опубликованной работе [41].

Появление доменов Вильямса отмечалось и для гребнеобразных сополимеров [19] типа



Что же касается гребнеобразных нитрилсодержащих жидкокристаллических гомополимеров, то в них не обнаружено доменных структур, как и следовало ожидать для жидкокристаллов с большой положительной $\Delta\epsilon$. Однако приложение переменного электрического поля к гомеотропно ориентированным пленкам полимеров



где $m=6, 11$ вызывает резкое нарушение прозрачности, обусловленное интенсивным «кипением» жидкокристаллического расплава, т. е. электрогидродинамической неустойчивостью [26, 27]. Появление турбулентного движения жидкости в полимерном жидкокристалле существенно зависит от температуры. Так, например, для полимера II величина порогового напряжения флюктуирующих доменов уменьшается с ростом температуры [41] (рис. 13), а переход к режиму динамического рассеяния света наблюдается при более высоких температурах (рис. 14), где велика подвижность ионных примесей. С увеличением частоты электрического поля

область проявления электрогидродинамической неустойчивости сужается: резко возрастают пороговые напряжения (рис. 15), а нижняя граница процесса динамического рассеяния света $T_{\text{эгд}}$ смещается в область более высоких температур (рис. 14). Очевидно, что при высокой частоте требуется большая подвижность ионов для возникновения движения в жидкости, а при более низких температурах в высокочастотном поле ионы успевают совершать лишь колебательные движения, не препятствующие возникновению однородной ориентации.

Рассматриваемый характер зависимости температуры $T_{\text{эгд}}$ от частоты поля (рис. 14) позволяет осуществлять двухчастотное переключение оптических свойств полимерных пленок. При температуре T , где

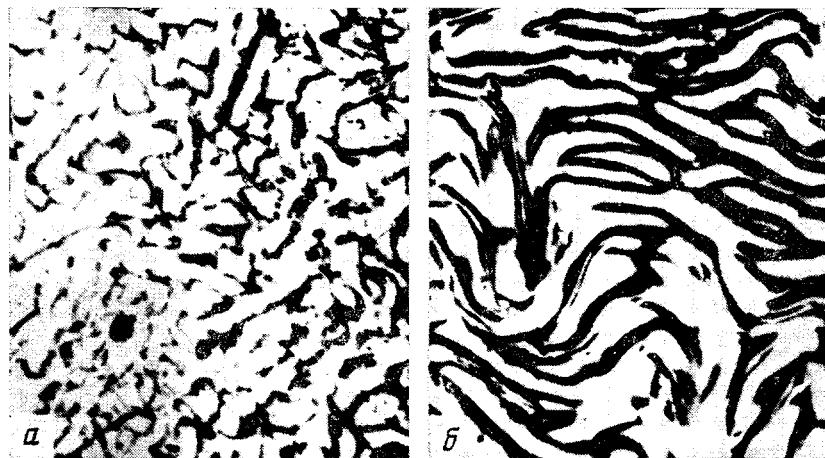


Рис. 12. Домены Вильямса в линейном нематическом сополимере на основе терефталевой и *n*-оксибензойной кислот и этиленгликоля при $U=6.4$ В и $T=276^{\circ}$ спустя 30 мин (а) и 4 ч (б) после приложения электрического поля [40]

$T_{\text{эгд}}^{f_1} < T < T_{\text{эгд}}^{f_2}$, варьируя частоту электрического поля (f_1 или f_2), можно, переходить от гомеотропной ориентации к режиму электрогидродинамической неустойчивости и наоборот. Характер изменения прозрачности образца при дискретном переключении частоты поля показан на рис. 16. Исходная гомеотропно ориентированная пленка, характеризующаяся высокой прозрачностью при включении низкочастотного поля, начинает сильно рассеивать свет, переходя в режим электрогидродинамической неустойчивости. Прозрачность падает при этом в 5–6 раз. Времена включения эффекта динамического рассеяния света в полимерах несколько больше, чем времена ориентации и зависят от частоты внешнего поля. Как и в линейных полимерах, эти процессы проявляются там, где вязкость жидкокристаллического расплава не слишком велика. Если в случае полимера со степенью полимеризации $\bar{P}_v \sim 100-200$ электрогидродинамические процессы наблюдаются в достаточно широком интервале температур (рис. 14), то в более высокомолекулярном образце с $\bar{P}_v \sim 1500$ динамическое рассеяние света в электрическом поле ($f=50$ Гц) появляется всего за несколько градусов до перехода в изотропную фазу и выражено значительно слабее.

Возникает вопрос, каков механизм электрогидродинамической неустойчивости в полимерных жидкких кристаллах. Очевидно, что процессы образования доменных структур в линейных полимерах могут быть описаны в рамках классического механизма Карра – Хелфриха – Вильямса [42, 43]. В нитрилсодержащих полимерных основаниях Шиффа подобные явления также являются результатом протекания в них ионного электрического тока за счет примесной ионной проводимости. Последняя определяется, по-видимому, наличием незначительных количеств примеси

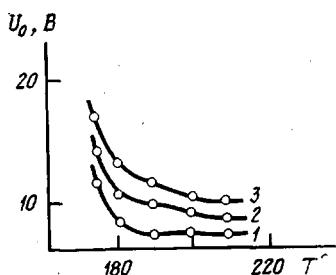


Рис. 13

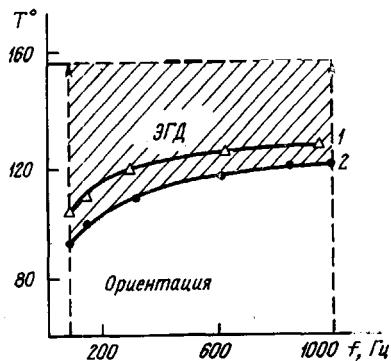


Рис. 14

Рис. 13. Зависимость величины порогового напряжения от температуры для полимера 4,4'-дигидрокси- α -метилстильбена и адипиновой кислоты. Толщина образца 28 мкм при частоте электрического поля 10 (1), 10³ (2) и 10⁴ кГц (3) [41]

Рис. 14. Зависимость температуры появления электрогидродинамической неустойчивости в гомеотропно-ориентированных пленках полимеров 6а (1) и 6б (2) от частоты электрического поля ($U=200$ В, $d=12$ мкм). Стрелками выделены области ориентационного эффекта и эффекта динамического рассеяния света для полимера 6а ($T_{\text{пп}}=158^\circ$) [27]

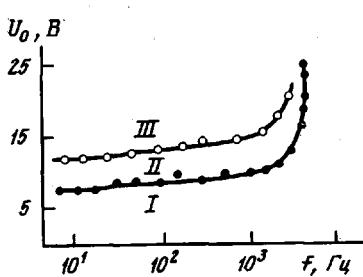


Рис. 15

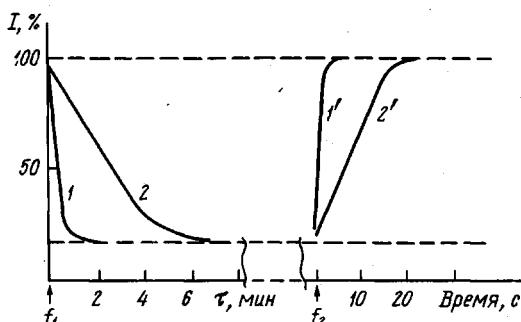


Рис. 16

Рис. 15. Зависимость величины порогового напряжения от частоты электрического поля для полимера 4,4'-дигидрокси- α -метилстильбена и адипиновой кислоты ($d=20$ мкм, 190°). I – область стабильной структуры; II – флюктуирующие домены; III – динамическое рассеяние света [41]

Рис. 16. Кривые кинетики изменения прозрачности пленок полимеров 6а (1, 1') и 6б (2, 2') при дискретном переключении частоты электрического поля ($U=250$ В, $d=12$ мкм, $T=125^\circ$). 400 Гц (1), 4 кГц (1'), 200 Гц (2) и 1 кГц (2') [27]

n-аминобензонитрила, и ионы образуются в результате электрохимических процессов на электродах. Однако в силу большой положительной $\Delta\epsilon$ электрогидродинамическая неустойчивость в гребнеобразных полимерах не должна контролироваться механизмом, указанным выше, и в данном случае имеет место процесс «изотропного» типа [6]. «Изотропный» механизм здесь подтверждается еще и тем, что характер электрогидродинамической неустойчивости не зависит от типа мезофазы (смектическая или нематическая) жидкого кристалла.

Заключение

Влияние электрического и магнитного полей на целый ряд полимерных жидкокристаллических систем имеет явные аналогии с поведением в этих полях низкомолекулярных жидких кристаллов. Важно, однако, подчеркнуть, что сходство носит качественный характер. Количественные же характеристики сильно различаются, что указывает на определенную специфичность полимерных жидких кристаллов. Сюда относятся, в первую очередь, резкое возрастание времени протекания всех процессов и его зависимость от ММ полимера, сильная температурная зависимость

времени ориентации, обусловленная высокими значениями энергии активации ориентационного процесса.

Результаты, полученные за весьма короткий срок с момента начала электрооптических исследований, уже позволяют выявить новые свойства полимерных жидкких кристаллов. К ним относятся, например, возможность замораживания ориентированной структуры и ее стабилизация в отсутствие внешних полей как за счет стеклования, так и за счет больших времен релаксации внутри жидкокристаллической области.

Яркой демонстрацией специфичности полимеров в этом смысле является недавно обнаруженный эффект, не имеющий аналогов среди низкомолекулярных жидкких кристаллов [44, 45]. Суть эффекта заключается в

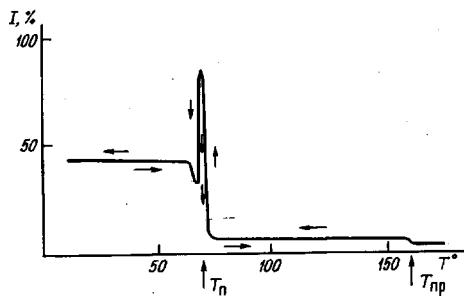


Рис. 17

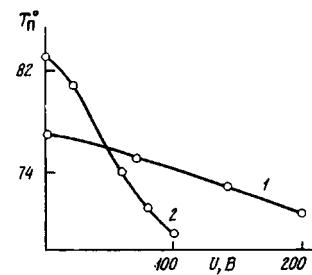


Рис. 18

Рис. 17. Температурная зависимость оптического пропускания пленки полимера ба, помещенной в электрическое поле (поляроиды скрещены). Скорость нагревания (охлаждения) 1 град/мин, $U=200$ В (за 100% выбрано оптическое пропускание изотропного расплава, измеренное в отсутствие анализатора) [44]

Рис. 18. Зависимость температуры структурного перехода T_n от напряжения для полимера ба (1) и его сополимера с метилметакрилатом (2) [27]

невозможности фиксации гомеотропно-ориентированной структуры в процессе стеклования некоторых жидкокристаллических гребнеобразных полимеров. При охлаждении ориентированного полимера в электрическом поле происходит скачкообразное изменение ориентации в весьма узком температурном интервале, что характеризуется резким появлением двойного лучепреломления в гомеотропно-ориентированных пленках. В качестве примера на рис. 17 приведена зависимость оптического пропускания, измеряемого в скрещенных поляризаторах, от температуры для полимера ба (табл. 1). Структурные и диэлектрические исследования показали, что такое изменение оптических свойств полимерных пленок связано со структурным переходом, носящим фазовый характер. Переход имеет место не только в поле, но и при отключении его за $10-15^\circ$ до температуры перехода. Поскольку в отсутствие ориентации, т. е. в неориентированном полимере, переход не наблюдается, роль поля заключается прежде всего в создании предварительной ориентации. Тот факт, что температура перехода T_1 зависит от поля (с увеличением напряжения значения T_1 снижаются (рис. 18)), свидетельствует о стабилизации полем гомеотропной ориентации, а сам «переход» обусловлен «внутренними» причинами термодинамического характера, определяющимися структурой и свойствами данных полимеров. Речь идет прежде всего о полимерах нематического строения, поскольку во всех известных случаях ориентации полимерных смектических жидкких кристаллов гомеотропную структуру удается стабилизировать и ниже T_c .

Наблюдаемый для нематических полимеров оптический эффект, связанный с индуцированным ориентацией структурным переходом, как уже говорилось выше, не имеет аналогов для низкомолекулярных систем. Его детальный молекулярный механизм в настоящее время пока не выяснен, однако можно предполагать, что переход связан с изменением конформационного состояния основных цепей макромолекул, химически связанных с мезогенными группами, ориентирующими в электрическом поле.

Рассматривая возможности практического использования электрооптических эффектов в полимерных жидкокристаллах, можно сделать вывод о том, что эти системы, вероятно, не могут конкурировать с низкомолекулярными там, где требуется высокое быстродействие. В то же время они представляют уникальную возможность для создания новых оптических материалов, свойства которых формируются с помощью внешних полей в области жидкокристаллического состояния, а затем на длительное время фиксируются при стекловании.

Так, способность жидкокристаллических полимеров к ориентации в электрическом поле с последующей фиксацией замороженной гомеотропной структуры в стеклообразной матрице предопределила возможность использования нематических полимеров для создания на их основе мате-

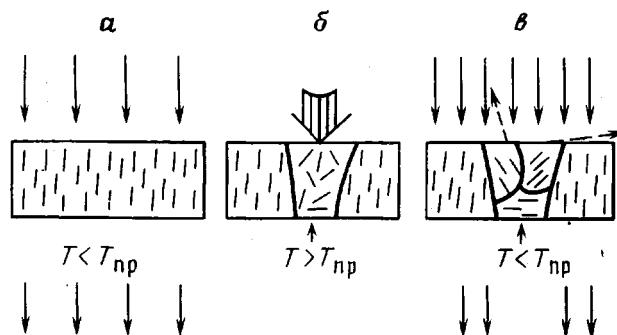


Рис. 19. Принципиальная схема термозаписи на слое гомеотропноориентированного жидкого кристалла [46]: *а* – прозрачный слой жидкого кристалла; *б* – локальный перегрев образца выше T_{np} ; *в* – замороженный прозрачный слой жидкого кристалла с непрозрачными сильно рассеивающими участками. Широкая стрелка – луч лазера

риалов для записи и оптического отображения информации. Впервые использование жидкокристаллических полимеров для этих целей описано в работах советских ученых МГУ им. М. В. Ломоносова. Принципиальная схема записи информации на ориентированном слое полимерного жидкокристалла представлена на рис. 19.

На прозрачной пленке гомеотропно-ориентированного жидкого кристалла (рис. 19, *а*) лучом лазера создаются места локального перегрева. Жидкий кристалл в этих местах переходит в состояние изотропного расплава (рис. 19, *б*), его ориентация нарушается и при охлаждении здесь образуется не прозрачная монодоменная гомеотропная текстура, а рассеивающая свет полидоменная текстура (рис. 19, *в*). Так, на прозрачной пленке записывается некая информация, которую можно «стереть» при действии электрического поля. Такой тип записи обычно называют термо-записью или термоадресацией. Для его осуществления необходимо, чтобы ориентированное состояние было стабильно без электрического поля в течение довольно длительного времени, т. е. чтобы скорость релаксации ориентации была достаточно мала. Этому требованию не удовлетворяют низкомолекулярные нематические жидккие кристаллы, быстро разориентирующиеся после выключения электрического поля. Поэтому в устройствах термозаписи, работающих на низкомолекулярных жидкокристаллах, наиболее часто используют переход смектик – нематик, так как в смектическом жидкокристаллическом состоянии гомеотропная текстура достаточно устойчива.

Как было указано выше, скорость разориентации нематических полимеров достаточно большой степенью полимеризации ($\bar{P}_n = 200 - 2000$) очень мала даже в непосредственной близости от температуры прояснения, что позволяет использовать жидкокристаллические полимеры в качестве пленки-матрицы для записи информации. Запись можно проводить путем воздействия сфокусированного луча лазера на гомеотропно-ориентированный образец при температурах, близких к T_{np} . Если после этого просвечивать полимерную пленку расфокусированным лучом лазера, то

на экране в местах, соответствующих действию сфокусированного луча, обнаруживаются контрастные темные пятна. Пример записи буквенных символов на пленке жидкокристаллического полимера 4б показан на рис. 20, а. «Стирание», полученных таким образом знаков проводится включением переменного электрического поля (рис. 20, б). Полное стирание происходит в течение 2–3 с.

Записанная с помощью лазера информация сохраняется долгое время, если образец полимера охладить ниже T_c . Это свойство жидкокристаллических полимеров представляет интерес для долгосрочного хранения записанной информации. С этой точки зрения жидкокристаллические полимеры выгодно отличаются от использующихся для этих же целей низкомолекулярных жидких кристаллов. Так, время хранения записанной

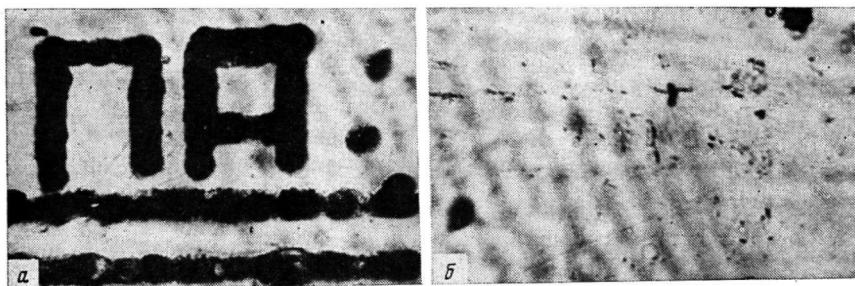
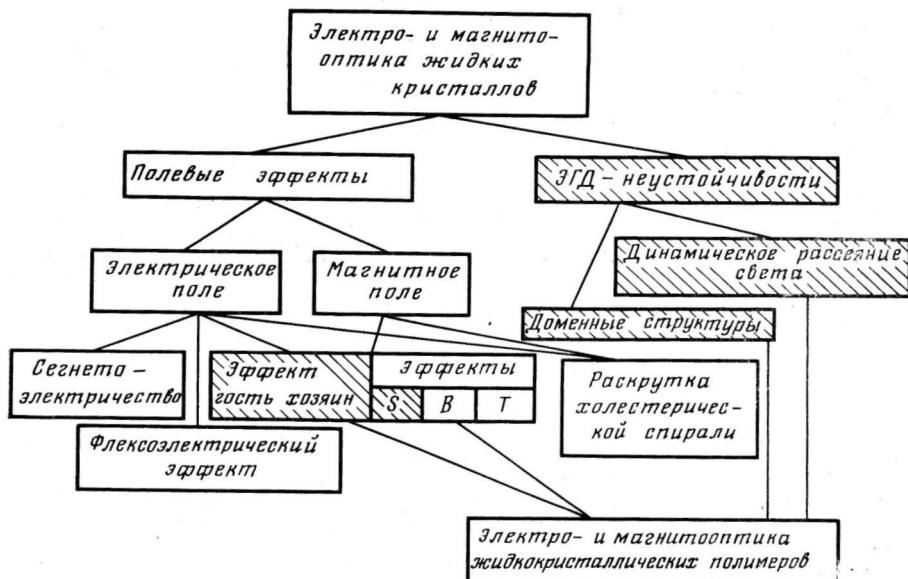


Рис. 20. Пленка полимера 4б ($T_{\text{пр}}=106^\circ$) в проходящем свете при $105,5^\circ$: а – прозрачная пленка с нанесенными лучом лазера буквенными символами; б – текстура, полученная после «стирания» буквенных символов электрическим полем ($U=100$ В; $f=500$ Гц, толщина слоя 40 мкм [46])

информации в устройствах на низкомолекулярных жидких кристаллах ограничено в большинстве случаев несколькими сутками. Рассмотренные процессы свидетельствуют о больших возможностях, которые открывает использование жидкокристаллического состояния для активного управления структурно-оптическими свойствами полимерных материалов.

Исследования электро- и магнитооптических свойств жидкокристаллических полимеров только начинаются. Ниже приведена схема, на которой выделены уже обнаруженные в полимерах эффекты (заштрихованные участки), аналогичные эффектам в низкомолекулярных жидких кристаллах.



Становится очевидным, что возможности для поиска и исследований в этой области науки еще далеко не исчерпаны. Вместе с тем хорошо изученные закономерности поведения низкомолекулярных жидкокристаллов дают основу для развития исследований более сложных полимерных систем. Одним из направлений развития этой области на настоящем этапе должно быть создание физической модели строения полимерного жидкого кристалла, которая учитывала бы роль основной полимерной цепи в условиях внешних воздействий и служила бы основой представлений о «сплошности» ориентированной полимерной жидкокристаллической среды. С точки зрения количественных закономерностей необходимо понять, в какой степени аппарат, используемый для количественного описания низкомолекулярных жидкокристаллов, применим для полимеров.

В целом же переход к более сложным системам дает основание ожидать появления новых свойств и закономерностей, специфичных только для жидкокристаллических полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 923.
2. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
3. Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid crystalline Media/ Ed. Blumstein A. Amer. Chem. Soc. Symp. 74, San-Francisco: Acad. Press, 1978.
4. Shibaev V. P. In: Advances in Liquid Crystal Research and Applications. Oxford: Pergamon Press, Budapest: Akad. Kiado, 1980, v. 2, p. 869.
5. Шибаев В. П., Платэ Н. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, № 2, с. 165.
6. Блинов Л. И. Электро- и магнитооптика жидкокристаллов. М.: Наука, 1978.
7. Fridericksz V., Solina V. Z. Krist., 1934, B. 79, № 2, S. 255.
8. Helfrich W. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, № 8, p. 4092.
9. Carr E. F. Advances Chem. Ser., 1967, v. 63, № 1, p. 76; Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1969, v. 7, № 1, p. 25.
10. Зверева Г. Е., Капустин А. П. В кн.: Применение ультраакустики к исследованию веществ. М.: МОПИ, 1961, вып. 15, с. 69.
11. Williams R. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 384.
12. Фредерикс В., Цветков В. Докл. АН СССР, 1935, т. 4, № 9, с. 123; Friederickcz W., Tzwetkoff W. Acta Physicochim. 1935, B. 3, № 5, S. 879.
13. Heilmeier G. H., Zanoni L. A., Barton L. A. Proc. IEEE, 1968, v. 56, p. 1162.
14. Finkelmann H., Naegele D., Ringsdorf H. Makromolek. Chem., 1979, B. 180, № 4, S. 803.
15. Talroze R. V., Sinitzyn V. V., Shibaev V. P., Platé N. A. In: Advances in Liquid Crystal Research and Applications. Oxford: Pergamon Press, Budapest: Akad. Kiado, 1980, v. 2, p. 915.
16. Talroze R. V., Kostromin S. G., Shibaev V. P., Platé N. A., Kresse H., Sauer K., Demus D. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1981. B. 2, № 5, S. 305.
17. Шибаев В. П., Костромин С. Г., Тальрозе Р. В., Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 6, с. 1147.
18. Костромин С. Г., Синицын В. В., Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2.
19. Ringsdorf H., Zentel R. Makromolek. Chem., 1982, B. 183, № 5, S. 1245.
20. Platé N. A., Talroze R. V., Kostromin S. G., Shibaev V. P., Kresse H. In: Proc. 27th Internat. Symp. on Macromolecular (IUPAC). Strasburg, 1981, v. 2, p. 978.
21. Kresse H., Talroze R. V. In: 12th Europ. Conf. on Macromolec. Phys. Leipzig, 1981, p. 313.
22. Kresse H., Talroze R. V. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1981, B. 2, № 6/7, S. 369.
23. Kresse H., Kostromin S. G., Shibaev V. P. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1982, B. 3, № 7, S. 509.
24. Kostromin S. G., Talroze R. V., Shibaev V. P., Platé N. A. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1982, B. 3, № 11, S. 803.
25. Shibaev V. P., Talroze R. V., Kostromin S. G., Platé N. A. In: Proc. 28th Macromolec. Symp. (IUPAC). Amherst, 1982.
26. Тальрозе Р. В. В кн.: Тез. докл. I Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. М.: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 6.
27. Синицын В. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1982.
28. Шибаев В. П., Куличихин В. Г., Костромин С. Г., Васильева Н. В., Браверман А. П., Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 1, с. 132.
29. Синицын В. В., Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А. В кн.: Тез. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, т. 2, с. 213.
30. Van Dusen J. G., Williams D. J., Meredith C. R. In: Proc. 28th Macromolec. Symp. (IUPAC), Amherst, 1982, p. 149.
31. Bentzack H., Finkelmann H., Rehage G. In: Proc. 27th Internat. Symp. on Macromolecular (IUPAC). Strasbourg, 1981, v. 2, p. 961.

32. Pelzl G., Vettters D., Demus D. Ksitall und Tecknic, 1979, B. 14, № 4, S. 472.
33. Geib H., Hisgen B., Pschorr U., Ringsdorf H., Spiess H. W. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, № 2/3, p. 917.
34. Piskunov M. V., Kostromin S. G., Stroganov L. B., Shibaev V. P., Plate N. A. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1982, B. 3, № 6, S. 443.
35. Wassmer K.-H., Ohmes E., Kothe G., Portugall M., Ringsdorf H. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1982, B. 3, № 5, S. 281.
36. Maret G., Volino F., Blumstein R. B., Martins A. F., Blumstein A. In: Proc. 27th Internat. Symp. on Macromolecular (IUPAC): Strasbourg, 1981, v. 2, p. 973.
37. Noel C., Monnerie L., Achard M., Hardoin F., Sigand G., Gasparoux H. Polymer, 1981, v. 22, № 5, p. 577.
38. Handbook of Liquid Crystals/Ed. Kelker H., Hatz R. Weinheim – Deerfield: Verlag Chemie, 1980, p. 160.
39. Hardouin F., Achard M. F., Casparoux H., Liebert L., Strzelecki L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 6, p. 975.
40. Krigbaum W. R., Lader H. J. Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1980, v. 62, № 1, p. 87.
41. Krigbaum W. R., Lader H. J., Ciferri A. Macromolecules, 1980, v. 13, № 2, p. 554.
42. Krigbaum W. R., Grantham C. E., Toriumi H. Macromolecules, 1982, v. 15, № 2, p. 592.
43. Corazza P., Sartirana M.-L., Valenti B. Makromolek. Chem., 1982, B. 183, № 11, S. 2847.
44. Talroze R. V., Sinitzyn V. V., Shibaev V. P., Platé N. A. Polymer Bull., 1982, v. 6, № 3, p. 309.
45. Тальрозе Р. В., Синицин В. В., Платэ Н. А. В кн.: Тез. докл. I Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. М.: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 43.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13.V.1983

THERMOTROPIC LIQUID-CRYSTALLINE POLYMERS IN ELECTRIC AND MAGNETIC FIELDS

Tal'roze R. V., Shibaev V. P., Platé N. A.

S u m m a r y

The main concepts of electro- and magneto-optical behaviour of polymeric liquid crystals are discussed. The experimental facts are analyzed and two main directions in the study of the influence of external fields on liquid-crystalline polymers are formulated: effects detected in polymers and inherent for low-molecular systems and processes related with polymeric state of liquid crystals. The possible pathways of practical use of liquid-crystalline polymers as optical media (film materials) with regulated optical characteristics are discussed.