

ХРОНИКА

УДК 539.2:006.3

I ВСЕСОЮЗНЫЙ СИМПОЗИУМ «ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ»

14–16 декабря 1982 г. в г. Суздале состоялся I Всесоюзный симпозиум «Жидкокристаллические полимеры», организованный Научным советом по высокомолекулярным соединениям АН СССР и Всесоюзным научно-исследовательским институтом синтетических смол. В работе симпозиума приняли участие около 200 ученых, инженеров, медицинских работников, представителей 60 различных организаций из 25 городов Советского Союза. Впервые собрались вместе химики и физики, работающие в области исследования полимеров, и специалисты по низкомолекулярным жидким кристаллам, а также переработчики полимеров и представители промышленности – потенциальные и фактические потребители жидких кристаллов.

Научная программа симпозиума включала 12 заказных обзорных докладов и 91 стендовое сообщение, в которых были отражены следующие вопросы: синтез термотропных и лигнотропных жидкокристаллических полимеров; структура и физико-химические свойства таких систем; теория процессов жидкокристаллического упорядочения в растворах и расплавах полимеров; полимерные композиции, содержащие низкомолекулярные жидкие кристаллы; перспективы и области практического применения жидкокристаллических полимеров.

Обзорный доклад, посвященный структурной организации и динамике молекулярных кристаллов, жидких кристаллов и биомолекул, сделал председатель Научного совета АН СССР по образованию и структуре кристаллов Б. К. Вайнштейн. В докладе представлены экспериментальные и теоретические подходы к оценке областей существования различных фаз и фазовых переходов в различных системах, в том числе в синтетических полимерных жидких кристаллах и в биополимерах. Показано, что сведения о фазовых превращениях в жидких кристаллах можно получить на основе теоретико-групповых представлений. Председатель оргкомитета симпозиума Н. А. Платов в своем докладе остановился на особенностях синтеза жидкокристаллических полимеров с мезогенными группами в боковых цепях макромолекул. Показано, что жидкокристаллические полимеры можно получать как гомополимеризацией мезогенных мономеров, так и их сополимеризацией с немезогенными мономерами. Особое внимание в докладе удалено подходам к созданию различных типов полимерных жидких кристаллов: смектического, нематического и холестерического.

Синтезу термотропных жидкокристаллических полимеров с мезогенными группами в основной цепи макромолекулы был посвящен доклад С. С. Скородова. В докладе рассмотрены принципы выбора и строение жестких мезогенных группировок и гибких участков, способы введения хиральных центров в основную цепь полимера для получения холестерических полимеров, практическое приложение жидкокристаллических полимеров.

Структура и свойства термотропных жидкокристаллических полимеров с боковыми мезогенными группами рассмотрены в докладе В. П. Шибева. Представлены данные о закономерностях в изменении температурного интервала существования мезофазы полимеров и проведено сопоставление термодинамических свойств низкомолекулярных и высокомолекулярных жидкокристаллических соединений с идентичными мезогенными группами. Рассмотрены особенности структуры жидкокристаллических полимеров с мезогенными группами, моделирующими строение смектических, нематических и холестерических жидких кристаллов. Даны характеристика наблюдаемых оптических текстур для различных типов мезофаз полимеров и представлены модели упаковок этих полимеров в жидкокристаллическом состоянии. Приведены примеры полиморфизма смектических мезофаз полимеров. Рассмотрены возможные пути практического использования жидкокристаллических полимеров.

О жидкокристаллическом порядке в гибкоцепных полимерах сообщил в своем докладе С. Я. Френкель. Предложено пять вариантов образования мезофаз в гибкоцепных или полужестких полимерах, которые могут реализоваться в зависимости от строения макромолекул или от внешних условий. Первые три варианта самопроизвольного образования мезофазы наблюдаются в системах, имеющих сильно взаимодействующие мезогенные группировки в основных или боковых цепях: в производных целлюлозы, в полиамидах и других полигетероариленах. Четвертый вариант обусловлен вынужденной анизотропией и реализуется при продольном течении или в условиях, предшествующих ориентационной кристаллизации. Пятый вариант связан с образованием суперрешеток в гомодисперсных блок-сополимерах, причем даже отнесение этих фаз к жидкокристаллическим представляется спорным.

Обзор общих принципов образования лиотропных жидкокристаллических систем в полимерах представлен в докладе С. П. Папкова. Показано, что основным фактором, обуславливающим жидкокристаллическое упорядочение в таких системах, является асимметрия частиц, а условием образования жидкокристаллической фазы – достижение минимума свободной энергии в системе при определенной температуре и при конечной концентрации частиц. Приведены диаграммы состояния систем полимер–растворитель с образованием жидкокристаллической фазы и показано изменение характера диаграмм при наложении внешних полей. Рассмотрена кинетика фазовых превращений, а также соотношение между растворимостью полимера и способностью перехода в жидкокристаллическое состояние.

Конформационные характеристики макромолекул полимеров, способных к образованию лиотропных и термотропных жидких кристаллов, рассмотрены в докладе В. Н. Цветкова и И. Н. Шеникова. Показано, что для молекул полимеров, обладающих лиотропным мезоморфизмом (ароматических полиамидов, производных целлюлозы и т. п.), характерна высокая степень внутримолекулярного ориентационного порядка, и возникновение лиотропного мезоморфизма в концентрированных растворах этих полимеров определяется их высокой равновесной жесткостью. Установлено, что степень гибкости и внутримолекулярная упорядоченность играют существенную роль и при образовании термотропных мезоморфных структур. Анализируются экспериментальные данные по изучению конформационных характеристик для полимеров с мезогенными группами в боковых и основных цепях.

В докладе Р. В. Тальрозе дан обзор экспериментальных исследований по влиянию электрических и магнитных полей на структуру и свойства термотропных полимерных жидких кристаллов. Показано, что в полимерных жидких кристаллах обнаружены эффекты, присущие низкомолекулярным системам: эффект Фредерикса, смена знака диэлектрической анизотропии, электрогидродинамические неустойчивости, эффект «гость – хозяин». В то же время продемонстрировано влияние полимерного состояния (химического строения основной цепи, молекулярной массы, способности к стеклованию) на процессы ориентации. Доказано наличие нового кооперативного структурного перехода, индуцированного электрическим полем и не имеющего аналогов для низкомолекулярных жидких кристаллов. Показано, что с помощью электрических и магнитных полей можно эффективно управлять структурой полимеров в жидкокристаллическом состоянии и фиксировать заданную структуру (а следовательно, и оптические свойства) в пленках при охлаждении полимеров ниже температуры стеклования.

Реологические свойства жидкокристаллических полимеров рассмотрены в докладе В. Г. Куличикова. Показаны особенности реологического поведения жидкокристаллических полимерных систем, заключающиеся в своеобразной форме кривых течения и в наличии предела текучести, в появлении максимумов в области нематико-изотропного перехода на концентрационной и температурной зависимостях вязкости и динамического модуля упругости, в отрицательных нормальных напряжениях в области жидкокристаллического состояния, в возможности образования в ряде случаев протяженных механических доменов при деформировании с очень малыми скоростями. Дано объяснение всех особенностей, исходя из положения об анизотропии вязкости и модуля упругости.

Статистическая физика жидкокристаллического упорядочения в полимерных системах рассмотрена в докладе А. Р. Ходлова. По методу Онзагера построена температурно-концентрационная фазовая диаграмма для растворов предельно жесткокцептных и свободносочлененных макромолекул. С помощью метода Флори обсуждено влияние полидисперсности на жидкокристаллический переход в растворе длинных тонких стержней и исследовано ориентационное упорядочение в смесях гибких жесткокцептных макромолекул, в растворах и расплавах макромолекул, содержащих в основной цепи жесткие и гибкие участки, а также в растворах и расплавах стержнеобразных частиц с анизотропными силами притяжения.

А. С. Соили в своем докладе проанализировал достоинства и недостатки различных способов создания композиций, представляющих собой полимерные пленки с включенными в них как в инертную матрицу низкомолекулярными жидкими кристаллами холестерического типа. Показано, что такие системы используются в качестве первичных измерительных преобразователей при регистрации инфракрасного и сверхвысокочастотного импульсного и непрерывного излучений.

В докладе Л. М. Блинова проанализированы различные возможные области применения термотропных полимерных жидких кристаллов, где не требуется высокая скорость перестройки структуры и оптических свойств, а преимущества, обусловленные возможностью получения волокон и пленок, проявляются в наибольшей степени.

Сообщения в виде стендовых докладов можно разделить на несколько групп. Одну из них составляют лиотропные полимерные жидкие кристаллы. Представлены системы на основе ароматических полиамидов, производных целлюлозы, полизицианатов, полиамидокислот, блок-сополимеров, синтетических полипептидов, нуклеиновых кислот, белков. Особое внимание в этих докладах уделено фазовым переходам в таких системах, их кинетике, изучению характера структурных превращений, особенностям реологического поведения. Показано, что формование волокон и пленок из производных целлюлозы через жидкокристаллическое состояние позволяет достичь высоких прочностных показателей. Представлены результаты исследования мезофаз, возникающих в растворах поли- γ -бензил-L-глутамата в диоксане под влиянием электрического поля. В докладе, посвященном исследованию образования

жидкокристаллической и кристаллической фаз гемоглобина А в эритроцитах, показана взаимосвязь появления упорядоченных фаз в этих системах с инфарктами мозга и сердца.

Ко второй группе стендовых сообщений относятся термотропные жидкокристаллические полимеры с мезогенными группами в основной цепи. Синтезированы жидкокристаллические полизифты с терефталоиди-*n*-оксибензоатной мезогенной группой и алифатическими или оксиалифатическими гибкими развязками. Представлены результаты исследования термодинамических характеристик таких полимеров, характера фазовых переходов, реологического поведения. Рентгеноструктурными, спектроскопическими и диэлектрическими методами установлено, что в таких системах возможно образование различных жидкокристаллических структур. На примере полизифтов, полученных полиэтерификацией ароматических диолов несимметричного строения с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот, показано, что жидкокристаллические свойства проявляют политефталаты, содержащие *пара*-замещенные бензольные ядра, замена которых на *мета*-замещенные лишает полимеры жидкокристаллических свойств. Методами ЯМР и калориметрии изучены молекулярная динамика и кинетика образования мезофазы в полидизтилсилоксане.

К третьей группе стендовых сообщений относятся термотропные жидкокристаллические полимеры с мезогенными группами в боковых цепях макромолекул. В качестве мезогенных групп использованы производные аллоксифенилбензоатов, циандифенила, ароматических азометинов, фенилаллоксибензоатов, оксибензоилфениленанисоата, эфиров холестерина. Представлены результаты исследования фазового состояния как гомополимеров, так и сополимеров мезогенных мономеров с мезогенными и немезогенными мономерами. Изучены структура, физико-механические свойства, молекулярная подвижность, реологические характеристики таких систем. Предложены подходы к созданию жидкокристаллических полимеров смектического, нематического и холестерического типа. Изучены процессы ориентации нематических полимеров в электрических и магнитных полях. Представлены результаты по изучению селективного отражения видимого света холестерическими полимерами. Показано влияние молекулярных характеристик, конформаций макромолекул и структурообразования в растворах на формирование надмолекулярной структуры в полимерах с мезогенными группами в боковых цепях.

Работы по теоретическому анализу различных свойств и характеристик жидкокристаллических полимеров составляют четвертую группу докладов. Были представлены доклады, содержащие теорию жидкокристаллического упорядочения гибких и конечножестких полимерных цепей с мезогенными группами в основной цепи и в блок-сополимерах, в растворах полимеров. Рассмотрена теория глобулизации макромолекул с мезогенными группами в боковых цепях. Дан теоретический анализ спирального закручивания в холестерических жидкокристаллических сополимерах.

Пятую группу стендовых сообщений составляют работы по исследованию и практическому использованию термоиндикаторных пленок, представляющих собой композиции низкомолекулярных холестерических жидкых кристаллов и аморфных полимеров. В качестве полимерных матриц использованы поливиниловый спирт, полиуретаны, кремнийорганические полимеры. Предложены термоиндикаторы с двумя цветотемпературными зонами, термоиндикаторы с регулируемой тепловой «памятью». Представлены результаты по применению жидкокристаллических термоиндикаторов в медицинской диагностике.

Симпозиум показал, что в мире и в СССР за последние 8–9 лет сформировалось и успешно развивается новое крупное научное направление — химия и физика полимерных жидкых кристаллов. С точки зрения фундаментальной науки, они образуют новое состояние полимерного вещества, структуру и физико-химические свойства которого следует детально изучать. С материаловедческой точки зрения, это — абсолютно новый тип материалов (стекол, пленок, каучуков и волокон), обладающих уникальными оптическими свойствами. Их использование дает возможность получать высокопрочные волокна на основе гибкоцепных и жесткоцепных полимеров. С точки зрения современной техники, эти материалы — будущие поляроиды, оптические фильтры, материалы для систем отображения, записи и хранения информации, термоиндикаторы и устройства для неразрушающего контроля. Ведущая роль в разработке этого нового научного направления принадлежит МГУ им. М. В. Ломоносова, ИВС АН СССР, НПО «Химволокно».

Было решено созвать II Всесоюзный симпозиум «Жидкокристаллические полимеры» в 1986 г.

Фрейдзон Я. С.