ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 32 1990 № 12

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. В. П. Шибаев, С. В. Беляев

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ

Обзор

Дан обзор современного состояния области исследований, связанной с рассмотрением возможностей практического использования функциональных ЖК-полимеров и композитов низкомолекулярных жидких кристаллов с аморфными полимерами. Кратко описано молекулярное строение ЖК-полимеров и проанализированы основные особенности их физико-химических свойств. Исходя из структурных особенностей ЖК-полимеров, систематизированы и критически рассмотрены результаты работ, относящиеся к области использования функциональных ЖК-полимеров в качестве материалов для пассивных оптических элементов, управляемых оптических и фотооптических сред, для создания информационных запоминающих устройств, полимерных ЖК-сегнетоэлектриков, термоиндикаторных пленок с регулируемыми цветовыми и оптическими характеристиками, ЖК-полимеров с нелинейными оптическими свойствами и других применений. Обсуждаются перспективы возможного применения ЖК-эластомеров, металлсодержащих и электропроводящих ЖК-полимеров.

1. ОБЩАЯ СИТУАЦИЯ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Среди различных научных направлений, развиваемых в последние 10—15 лет в области физикохимии высокомолекулярных соединений, пожалуй, наиболее активное и плодотворное развитие получили исследования, направленные на создание и изучение ЖК-полимеров [1—12].

Несмотря на то что теоретически возможность формирования анизотропной ЖК-фазы в растворах длинных жестких стержней (лиотропные ЖК-системы) впервые была отмечена в 30-х годах в работах Онзагера и Флори [13, 14] и экспериментально апробирована на растворах полипептидов, макромолекулы которых в определенных растворителях образуют спиральную конформацию [15] (аппроксимируемую жесткими стержнями), по существу, исследования таких лиотропных ЖК-систем не выходили за рамки чисто академических научных интересов. Однако синтез ароматических жесткоцепных полиамидов и обнаружение в начале 70-х годов образования ими ЖК-растворов в ряде достаточно агрессивных растворителей (серная кислота, ДМАА и т. д.) резко стимулировали исследования, направленные на поиск практических путей использования таких необычных анизотропных растворов. Результатом этих (в основном экспериментальных) работ явилось создание нового поколения высокопрочных, высокомодульных термостойких волокон типа «кевлар», получение которых оказалось возможным благодаря использованию высокой степени упорядоченности макромолекул, реализуемой в анизотропной ЖК-фазе.

Кроме того, стремительный выход на арену практического использования в те же годы низкомолекулярных жидких кристаллов в качестве материалов для различного рода цифровых индикаторов электронных научных и бытовых приборов, систем отображения информации также безусловно оказал существенное влияние на интересы ученых-полимерщиков, обратившихся к поиску путей получения не только лиотропных, но и термотропных ЖК-полимеров, образующих ЖК-фазу в их расплавах. Резуль-

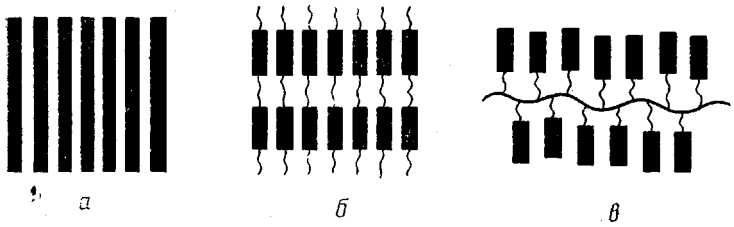


Рис. 1. Схематическое изображение макромолекул жесткоцепных полимеров (*а*) и ЖК-полимеров, содержащих мезогенные группы в основной цепи (*б*) и в боковых ответвлениях (*в*)

татом этих исследований явилось создание так называемых мезогенных ЖК-полимеров, содержащих мезогенные группы (моделирующие строение низкомолекулярных жидких кристаллов) в составе основных цепей макромолекул («main-chain LC polymers», [1, 3—12]) или в виде их боковых ответвлений (гребнеобразные полимеры, «side-chain LC polymers» или «comb-like LC polymers» [3—12]).

Таким образом, в настоящее время в зависимости от строения и гибкости макромолекул высокомолекулярные ЖК-соединения можно условно разделить на две большие группы[1]. **Первую группу полимеров** образуют жесткоцепные или полужесткоцепные полимеры. При этом независимо от того, за счет чего реализуется жесткость цепи, будь то спиральная конформация макромолекул полипептидов (сегмент Куна A составляет ~2000 Å) и ДНК (A~900 Å), либо высокая скелетная жесткость ароматических полиамидов (для поли-*п*-бензамида A~600 Å) [16] во всех случаях такие цепи могут быть аппроксимированы жесткими стержнями (рис. 1, *а*). Как правило, такие полимеры относятся к химическому классу ароматических полиамидов; они имеют очень высокие температуры плавления (лежащие в области температур химического разложения полимеров ~400°) и образуют ЖК-фазу только в растворах, давая лиотропные жидкие кристаллы. Несколько более низкие температуры плавления имеют ароматические нерегулярные сополиэфиры (или сополиэфироамиды), макромолекулы которых содержат либо объемные боковые заместители, либо любые иные «нарушители» линейного строения цепи (например, *изо*-звенья, либо ароматические ядра, связанные друг с другом не в *пара*-, а в *орто*- или *мета*-положении); такие полимеры помимо лиотропных жидких кристаллов также могут образовывать и термотропные ЖК-фазы.

Однако наиболее удобный способ индуцирования образования термотропной ЖК-фазы (за счет значительного понижения температур плавления жесткоцепных полимеров) заключается во введении в состав жесткоцепных макромолекул гибких фрагментов, так называемых «развязок» («spacers»), например алифатических, оксиалифатических или силоксановых фрагментов, выполняющих по существу роль молекул растворителя (или пластификатора) (рис. 1, *б*). Кроме того, жесткие фрагменты — мезогенные группы могут быть введены в виде боковых ответвлений в состав относительно гибкоцепных полимеров (рис. 1, *в*). Наличие гибких и жестких фрагментов в составе макромолекул (рис. 1, *б*, *в*) обеспечивает наиболее благоприятные условия для образования термотропной ЖК-фазы, температурный интервал которой легко регулировать, меняя соотношение и длину этих фрагментов. Данные соединения образуют **вторую группу ЖК-полимеров**, для которых формирование мезофазы определяется взаимодействием жестких фрагментов и в существенной степени зависит от

[1] Существует еще по крайней мере одна группа полимеров, не называемых обычно ЖК, но называемых, как правило, мезоморфными, которые проявляют некоторые свойства, присущие жидким кристаллам,— это гибкоцепные полиорганофосфазены и полиорганосилоксаны, природа появления мезоморфных свойств которых до сих пор дискутируется в литературе; эти полимеры мы здесь не рассматриваем.

анизотропии поляризуемости мезогенных групп; при этом их макромолекулы остаются сравнительно гибкими, что следует из оценок величины сегмента Куна, лежащей в зависимости от конкретной химической структуры таких мезогенных полимеров в интервале 60—100 А [16].

Свидетельством актуальности научной и практической значимости этой быстро развивающейся области физикохимии полимеров могут служить ежегодные, созываемые начиная с 1977 г. одна-две международные конференции, посвященные рассмотрению проблем, связанных только с ЖК-полимерами. В 1982 и 1987 гг. прошло два Всесоюзных симпозиума, на каждом из которых было представлено свыше сотни докладов, охватывающих все аспекты работ, посвященных синтезу, исследованию и практическому использованию ЖК-полимеров в нашей стране. Кроме того, ЖК-полимеры уже давно включены в тематику Всесоюзных и Международных конференций, симпозиумов и совещаний как по жидким кристаллам, так и по макромолекулярной химии. Только за последние 5 лет опубликовано более десяти монографий и сборников о ЖК-полимерах [1—12]. Если сопоставить ежегодное количество публикуемых статей и патентов в области исследований низкомолекулярных и полимерных ЖК-соединений, то оказывается, что начиная с 1982—1983 гг. число публикаций в области ЖК-полимеров значительно превышает число публикаций, посвященных низкомолекулярным жидким кристаллам; при этом наблюдается тенденция к еще большему их увеличению в последние 2—3 года.

Все это, включая и качественную, и количественную оценку опубликованных материалов, казалось бы, свидетельствует о весьма благоприятной ситуации, складывающейся в области синтеза и исследования ЖК-полимеров. Поэтому весьма целесообразно поставить вопрос о том, **каков же практический выход** из так интенсивно проводимых научных исследований?

Вероятно, такой вопрос уместно поставить именно сейчас, когда «возраст» лиотропных ЖК-полимеров составляет 30—35 лет, а термотропные полимеры находятся еще в «юношеском возрасте», если считать, что они были получены в начале 70-х годов.

Среди низкомолекулярных ЖК-соединений практическое применение нашли в основном жидкие кристаллы термотропного типа [2].

Совершенно иная ситуация складывалась до сегодняшнего дня в области исследования ЖК-полимеров, где практические результаты в первую очередь были достигнуты при использовании лиотропных жидких кристаллов и лишь буквально в последние 3—4 года исследователи, работающие с термотропными ЖК-полимерами, начали нащупывать и осваивать области их практического использования. При этом надо заметить, что свойства ЖК-полимеров, на первый взгляд, куда менее привлекательны, чем аналогичные свойства классических низкомолекулярных жидких кристаллов. Высокая вязкость, на несколько порядков превышающая вязкость низкомолекулярных жидких кристаллов, замедленность всех релаксационных процессов и кинетики структурных перестроек, протекающих в ЖК-полимерах, как будто напрочь зачеркивают все то, что так ценится в низкомолекулярных жидких кристаллах.

Но если подойти к ЖК-полимерам не с точки зрения скептика-исследователя, привыкшего к быстродействующим низкомолекулярным жидким кристаллам, то оказывается, что ряд их «недостатков» во многом может обернуться их достоинствами, о которых и пойдет речь ниже. Достаточно сказать, что обнаружение ЖК-состояния в полимерах привело к появлению принципиально нового поколения высокопрочных конструкционных материалов — высокомодульных термостойких волокон и самоармированных пластиков, получаемых на основе ЖК-полиамидов и полиэфиров, еже-

---

[2] Приходится с сожалением отметить, что, несмотря на исключительно важную биологическую роль лиотропных жидких кристаллов, функционирующих в живых системах, их исследование до сих пор не вышло за рамки академических интересов.

годное мировое производство которых, осуществленное в сравнительно короткий промежуток времени, приближается к 100 000 тонн[3].

И, вероятно, можно не сомневаться, что объем производства таких ЖК-полимеров будет расти и далее, поскольку потребность в высокопрочных и легких конструкционных материалах диктуется такими важными и широкомасштабными отраслями промышленности, как машиностроение и космическая техника, авиационная и автомобильная промышленность, химическая, электротехническая и другие области индустрии и народного хозяйства.

Конечно, крупнотоннажное производство ЖК-полимеров для указанных целей значительно перекрывает ежегодное мировое производство низкомолекулярных жидких кристаллов, широкое применение которых требует значительно меньшего количества веществ. «Расход» жидких кристаллов, например, в производстве цифровых индикаторов для электронных наручных часов составляет миллиграммовые количества на штуку, однако потребность их тиражирования исчисляется десятками, а иногда и сотнями миллионов штук. (Мировой промышленный выпуск низкомолекулярных ЖК-материалов не превышает 10 тонн в год.)

Именно в этой области малотоннажной, так называемой интеллектуальной, химии ЖК-полимеры, хотя и медленно, но достаточно уверенно начинают выходить на арену их практического использования. При этом важно отметить, что, по-видимому, в силу определенной инерции исследователей в основном изыскиваются сферы приложения этих полимеров именно в тех областях использования, где уже традиционно и успешно «работают» низкомолекулярные жидкие кристаллы. Однако в последние годы появляется все большее число работ, в которых основной акцент направлен на использование именно полимерной специфики ЖК-полимеров в плане их возможного применения. Отсюда, по-видимому, и следует чрезвычайно широкий спектр мнений о практических возможностях полимерных ЖК-систем, начиная от достаточно активного описания их достоинств до полного скептицизма в их конкурентоспособности по отношению к низкомолекулярным жидким кристаллам.

Обе крайние точки зрения весьма вредны, поскольку, с одной стороны, создается кажущаяся легкость получения полимерных ЖК-материалов с необычными свойствами, а с другой стороны, критически недоверчивое отношение к возможности их создания отчуждает потенциальных разработчиков — электронщиков и прибористов от новых весьма перспективных материалов.

К сожалению, на сегодняшний день в уже достаточно обширной литературе, посвященной ЖК-полимерам, практически полностью отсутствует какая-либо систематизация и обобщение экспериментальных данных, связанных с их применением, за исключением работ, относящихся к высокопрочным высокомодульным волокнам и самоармированным пластикам, активно рекламируемым в последние годы. Некоторая часть прикладных исследований отражена в патентах и материалах не всегда широко известных конференций.

В настоящей работе предпринята попытка восполнить этот пробел. Авторы впервые попытались критически обобщить крайне разрозненный материал, имеющийся в литературе, о возможных областях использования ЖК-полимеров именно как функциональных материалов, исключая в основном их применение в качестве конструкционных материалов в виде высокопрочных волокон и самоармированных пластиков[4].

К числу рассматриваемых функциональных ЖК-полимеров нами отнесены не только «чистые» ЖК-гомополимеры и сополимеры, но также и композиции низкомолекулярных жидких кристаллов как с жидкокри-

---

[3] Вопросы, связанные с рассмотрением проблем изучения структуры и свойств ЖК-полимеров, используемых в качестве конструкционных материалов, подробно освещены в обзоре В. Г. Куличихина, Н. А. Платэ, готовящемся к опубликованию в этом журнале, и здесь не рассматриваются.

[4] Достаточно полную информацию об этих материалах можно найти в статьях А. В. Волохиной и Г. А. Кудрявцева, а также С. С. Скороходова, опубликованные в книге «Жидкокристаллические полимеры». М.: Химия, 1988.

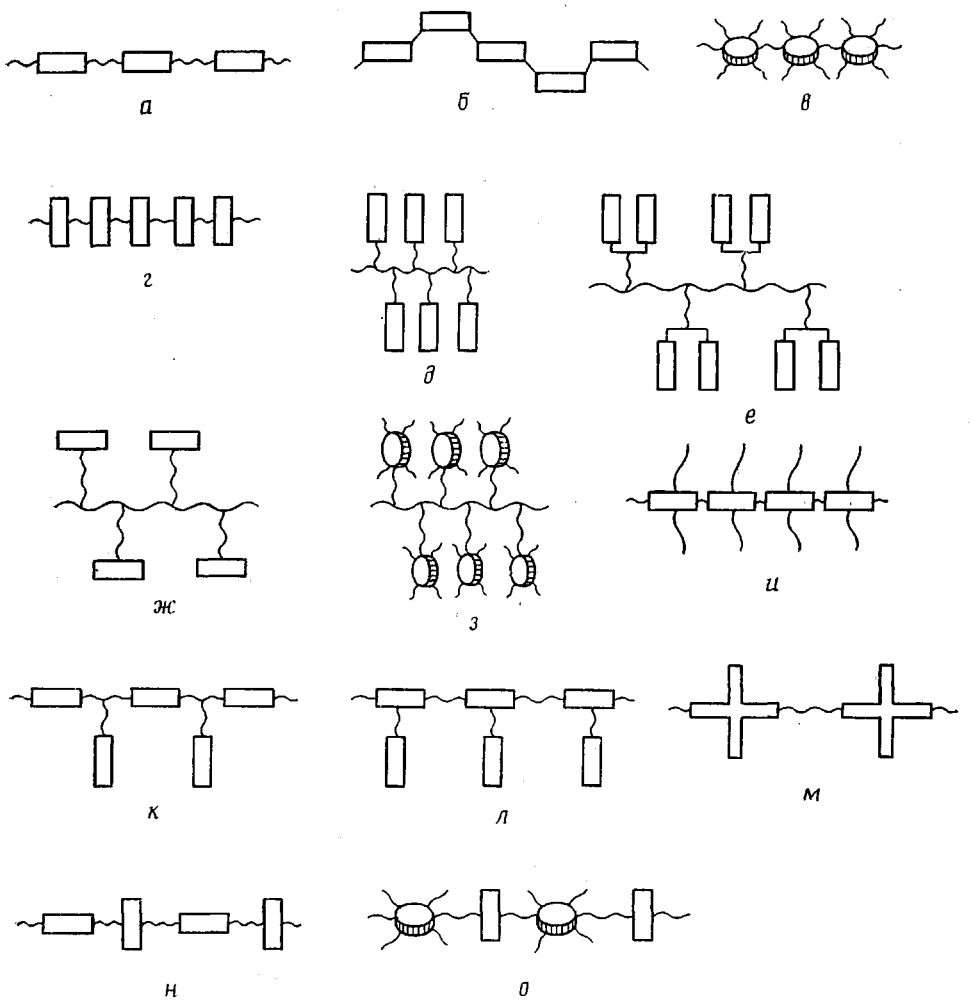


Рис. 2. Различные типы молекулярного строения термотропных ЖК-полимеров, содержащих мезогенные группы. Пояснения в тексте

сталлическими, так и с обычными полимерами. Включение этих систем в круг обсуждаемых объектов вполне оправдано, поскольку именно на их основе возможно создание принципиально новых функциональных полимерных ЖК-материалов. При этом существенное внимание уделено не только рассмотрению уже достаточно четко определившихся направлений их применения, но и сделана попытка заглянуть несколько вперед, прогнозируя некоторые новые приложения, исходя из потенциальных возможностей ЖК-полимеров и композиций на их основе. В тех случаях, где это возможно, проведено сопоставление свойств и характеристик полимерных ЖК-систем с аналогичными параметрами, характеризующими другие традиционно используемые материалы в аналогичных областях применения.

2. МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Схематическое изображение макромолекул ЖК-полимеров, содержащих мезогенные группы в основных цепях и боковых ответвлениях, показанное на рис. 1, *а—в*, отражает молекулярное строение наиболее широко распространенных типов высокомолекулярных ЖК-соединений. На самом деле в настоящее время осуществлен синтез многих сотен самых разнообразных по строению ЖК-полимеров, макромолекулы которых отличаются одной особенностью — содержат, как правило, гибкие и жесткие (мезогенные) фрагменты, имеющие форму стержней или дисков и

связанные друг с другом различным способом. На рис. 2 представлено молекулярное строение основных типов «main-chain» и «side-chain» ЖК-полимеров. Как видно, помимо «чисто линейных» (рис. 2, *а—в*) и «чисто гребнеобразных», разветвленных макромолекул (рис. 2, *д—и*) существуют комбинированные макромолекулы, содержащие мезогенные группы в основных цепях и в боковых ответвлениях (рис. 2, *к*, *л*). Получены и еще более сложные ЖК-полимеры с крестообразными мезогенными группами (рис. 2, *м*), а также полимеры, состоящие из макромолекул с чередующимися латерально связанными стержнеподобными и дискообразными группами (рис. 2, *н*, *о*).

Химические формулы полимеров, соответствующие указанным структурам, вместе с термическими свойствами таких ЖК-полимеров можно найти в работе [17]. Здесь же нам хотелось подчеркнуть, что работы по синтезу ЖК-полимеров в настоящее время значительно опережают исследования их структуры и физико-химического поведения, не говоря уже о разработке путей их практического использования. Принципиальная возможность синтеза ЖК-полимеров, построенных из макромолекул, состоящих из любой комбинации мезогенных и немезогенных фрагментов, открывает богатейшие возможности для молекулярного конструирования новых полимерных ЖК-соединений. Вопрос заключается лишь в том, для каких целей необходимо синтезировать то или иное ЖК-вещество, или в каком направлении следует модифицировать свойства уже известных классов ЖК-материалов, и как особенности строения макромолекул связаны с их макроскопическими свойствами, определяющими потенциальную область применения таких соединений.

На сегодняшний день можно с достаточной уверенностью констатировать, что исследование линейных и гребнеобразных полимеров с мезогенными группами в целом преследует разные цели. Линейные полимеры с мезогенными группами, как и большинство лиотропных жесткоцепных полимеров, интересны прежде всего как конструкционные материалы — волокнообразующие полимеры и самоармированные пластики.

Что касается гребнеобразных ЖК-полимеров, то научный и практический интерес к их исследованиям диктуется возможностью создания качественно новых функциональных полимерных материалов.

Что же является общим и что отличает ЖК-полимеры от обычных полимеров, с одной стороны, и от низкомолекулярных жидких кристаллов, с другой?

Основная особенность ЖК-полимеров — их двойственная природа, позволяющая сочетать в едином материале свойства макромолекулярных соединений (с их способностью к образованию пленок, стекол, волокон, и покрытий) и мезоморфные свойства жидких кристаллов.

Как и любым жидким кристаллам, ЖК-полимерам присуща анизотропия физических свойств. Эта анизотропия обусловлена ориентационным упорядочением мезогенных фрагментов макромолекул. В частности, анизотропны показатель преломления, экстинкция, вязкость, диэлектрическая постоянная. Характерные значения указанных параметров в ЖК-полимерах в основном совпадают по порядку величины со значениями соответствующих величин низкомолекулярных жидких кристаллов, за исключением вязкости.

Как и в случае низкомолекулярных мезогенов, ЖК-полимеры под воздействием внешних факторов (механических, магнитных и электрических полей) могут менять свою структуру, в частности переориентироваться. Известно, что электрическое поле частично ориентирует и отдельные дипольные молекулы в любой (не обязательно анизотропной) жидкости. Однако в соответствии с теорией Дебая достигаемая степень ориентации в этом случае крайне мала, поскольку энергия взаимодействия электрического диполя и электрического поля в ~ 100 раз меньше энергии дезориентирующего влияния температуры ($\sim kT$). В случае жидких кристаллов, в которых имеются домены с параллельным расположением молекул или их мезогенных фрагментов, дипольный момент единицы объема гораздо больше, чем в изотропной жидкости. Следова-

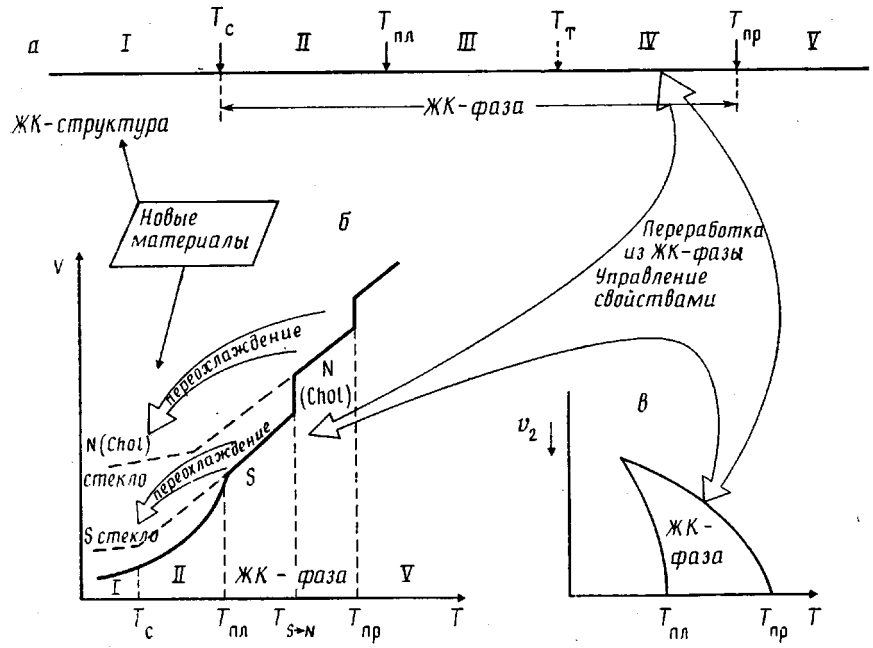


Рис. 3. Схематическая иллюстрация особенностей фазового состояния ЖК-полимеров и их использование для получения новых ЖК-материалов. *а* – последовательность фазовых переходов в термотропных ЖК-полимерах: I – стеклообразное состояние, II – кристаллическое, III – высокоэластическое, IV – вязкотекучее, V – изотропный расплав; $T_{пр}$ – температура просветления; *б* – зависимость удельного объема термотропного ЖК-полимера от температуры. *N* – нематическая мезофаза, *S* – смектическая, chol – холестерическая; *в* – схематическое изображение участка фазовой диаграммы лиотропной ЖК-системы полимер – растворитель. v_2 – концентрация полимера

тельно, энергия его взаимодействия с электрическим полем уже превышает kT, что обеспечивает макроскопический поворот директора, меняя оптические свойства анизотропного слоя ЖК-полимера.

Другой существенной особенностью ЖК-полимеров является их способность существовать в стеклообразном состоянии, сохраняя ЖК-структуру. На рис. 3 схематически показана зависимость удельного объема термотропного ЖК-полимера от температуры. Для некристаллизующихся полимеров, к которым в основном принадлежат все гребнеобразные ЖК-полимеры, ЖК-состояние реализуется выше температуры стеклования $T_с$, в то время как для кристаллизующихся полимеров (это в основном полимеры линейного строения) переход в ЖК-состояние происходит выше их $T_{пл}$. В таком состоянии макромолекулы полимера (или их фрагменты) спонтанно организуются, формируя определенный структурный тип мезофазы в соответствии с химическим строением полимера и его молекулярной массой. Особенность данного состояния заключается в том, что полимер, будучи подвергнут определенному внешнему воздействию в мезофазе, (нематического, смектического или холестерического типа), «запомнит» приданную ему структуру при его дальнейшем охлаждении[5] (рис. 3, *а*, *б*). В этом заложена одна из интереснейших и главных особенностей ЖК-полимеров, позволяющая, используя анизотропию текучей ЖК-фазы и охлаждая полимер ниже $T_с$ или $T_{пл}$, застекловать (или закристаллизовать), т. е. зафиксировать заданную внешним воздействием структуру в твердом теле с присущей ЖК-полимеру анизотропией физических свойств. Именно это и открывает новые возможности как на стадии переработки полимеров, так и для создания новых типов материалов.

[5] Известно, что и низкомолекулярные жидкие кристаллы могут стекловаться, по крайней мере при быстром охлаждении [18], но для них это исключение, а не правило.

Так, охлаждая полимер из нематической, смектической или холестерической фазы, можно получать полимерные пленки, стекла и покрытия, имеющие соответствующую структуру нематика, смектика или холестерика с присущими им особыми свойствами (рис. 3, *б*).

С другой стороны, в ЖК-состоянии, особенно вблизи температуры просветления $T_{пр}$, т. е. температуры перехода из мезофазы в изотропное состояние, полимер обладает теми же свойствами, что и низкомолекулярные жидкие кристаллы с присущими им особенностями — высокой лабильностью макромолекул, анизотропией свойств, низкими коэффициентами диффузии и т. п.

Существует и необычное с точки зрения низкомолекулярных жидких кристаллов высокоэластическое состояние сшитых ЖК-полимеров, способных проявлять большие обратимые деформации [19, 20]. Это, безусловно, открывает интересные и заманчивые перспективы как с точки зрения создания новых типов сенсорных устройств на основе высокоэластических высокоупорядоченных ЖК-материалов, так и с точки зрения разработки теории вязкоупругого поведения таких необычных эластиков.

Итак, в случае ЖК-полимеров помимо возможности «эксплуатации» ЖК-состояния в мезофазе, подобно низкомолекулярным жидким кристаллам, появляются дополнительные возможности использования как «замороженной» ЖК-структуры, фиксированной в твердом теле, так и обратимо деформирующейся мезоморфной структуры ЖК-эластомеров.

Именно с этих точек зрения рассмотрим, как же реализуются указанные возможности при использовании ЖК-полимеров.

3. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ — МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПАССИВНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Как уже отмечалось, наложением внешнего электрического или магнитного поля, а также за счет известных методов ориентации стенками ячейки (кюветы) можно создать определенную структуру мезофазного слоя ЖК-полимера. Эта структура может быть однородной по всему образцу или зависеть от координаты как по толщине образца, так и вдоль плоскости слоя; при этом характер ориентации мезогенных фрагментов будет определять оптические свойства мезофазы. Если затем охладить образец термотропного ЖК-полимера ниже точки стеклования или выпарить растворитель из образца лиотропного ЖК-полимера, то получается твердая пленка, сохраняющая все оптические свойства исходной ЖК-фазы. Твердая полимерная пленка также может быть получена путем фотополимеризации определенным образом ориентированных ЖК-мономеров, например холестерических [21].

Конструктивно полимерные пленки могут находиться между стеклянными или кварцевыми подложками, на внутренней стороне которых нанесены прозрачные электроды. С их помощью может быть создана та или иная структура и получены оптические элементы на основе как нематических, так и холестерических ЖК-полимеров.

3.1. НЕМАТИЧЕСКИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

На рис. 4, *а — в* представлены основные типы нематических структур, известные для низкомолекулярных жидких кристаллов. Определенными технологическими приемами такие структуры могут быть получены и в ЖК-полимерах [22, 23].

Структура на рис. 4, *а* представляет собой оптически одноосную анизотропную пластину с осью, параллельной плоскости слоя. В оптике такие пластины называют фазовыми, их оптические свойства характеризуют разностью хода $\Delta\Phi=\Delta nd$, где $\Delta n=n_{\parallel}-n_{\perp}$ — оптическая анизотропия, т. е. разность показателей преломления света для поляризации параллельно ($n_{\parallel}$) и перпендикулярно ($n_{\perp}$) оптической оси, d — толщина пластинки. При условии $\Delta\Phi=\lambda/4+m\lambda$ (λ — длина волны падающего света, m — целое число) пластинки называют четвертьволновыми, они служат, например, для превращения линейно поляризованного света в циркулярно по-

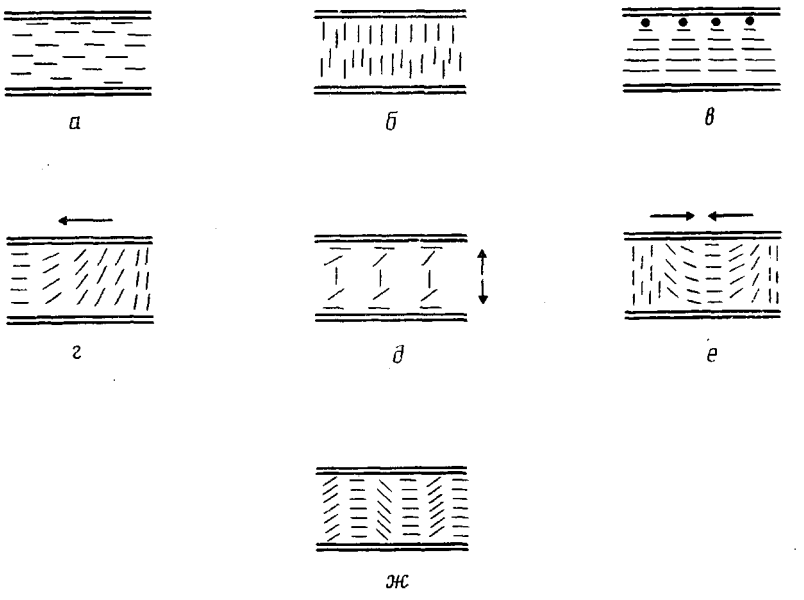


Рис. 4. Различные типы нематических структур, которые могут быть использованы для создания пассивных оптических элементов. Стрелками обозначено направление градиента Δn

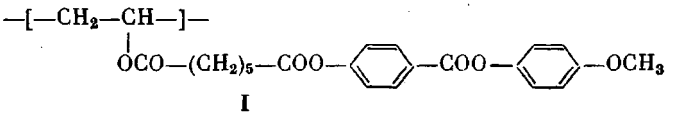
ляризованный и наоборот. При $\Delta\Phi=\lambda/2+m\lambda$ пластинка называется полуволновой, она способна поворачивать плоскость поляризации проходящего света на 90°. Фазовые пластины, использующиеся в оптике, изготавливают обычно из кристаллического кварца или одноосно растянутых пленок некоторых полимеров. По сравнению с этими материалами оптическая анизотропия ЖК-полимеров значительно больше (0,05—0,25 против 10^{-3}—10^{-2}), поэтому для получения той же разности хода слои ЖК-полимеров могут быть значительно тоньше.

Структура на рис. 4, *б* представляет собой оптически одноосную пластину с осью, перпендикулярной плоскости пластины, и известна под названием «гомеотропная текстура» по терминологии, используемой для низкомолекулярных жидких кристаллов. На рис. 4, *в* изображена так называемая твист-структура, основное предназначение которой — поворот плоскости поляризации проходящего линейно поляризованного света на 90°. Эта структура широко используется в электрооптических индикаторах на основе низкомолекулярных жидких кристаллов.

ЖК-полимеры пригодны также для создания пластин, разность хода в которых зависит от координаты (рис. 4, *г* — *е*). Структуры на рис. 4, *г*, *д* являются поляризационными клиньями и могут быть выполнены с произвольным градиентом анизотропии показателя преломления и градиентом фазовой задержки. На рис. 4, *е* представлен макет фазовой цилиндрической или сферической линзы. Среди показанных на рис. 4 типов структур на сегодняшний день для ЖК-полимеров реализованы структурные типы *а* — *в*. Что касается структур, представленных на рис. 4, *г*, *д*, *е*, то они могут быть созданы при наложении на слой ЖК-полимера электрического поля, напряженность которого меняется вдоль плоскости слоя (например, за счет использования электродов с распределенным сопротивлением) и последующего охлаждения слоя ниже точки стеклования.

Подобно низкомолекулярным нематическим жидким кристаллам, наложение низкочастотного напряжения на слой полимерного нематика вызывает появление доменов Вильямса за счет проявления эффекта электрогидродинамической нестабильности [24]. При сравнительно быстром охлаждении слоя полимера ниже точки стеклования можно «заморозить» характерное для таких доменов пространственно-периодическое распределение директора в слое и получить фазовую дифракционную решетку

(рис. 4, *ж*) с заданным периодом доменной структуры. В работе [24] эти структуры были получены для нематического акрилового полимера



I

при наложении переменного электрического поля частотой $(1,5-8)\cdot 10^3$ Гц; период доменной структуры варьировали от 10 до 40 мкм.

Существенным преимуществом полимерных ЖК-соединений перед низкомолекулярными жидкими кристаллами является возможность наложения одного сформированного слоя ЖК-полимера с определенными оптическими свойствами на поверхность другого, что позволяет конструировать сложные оптические системы, обладающие малой толщиной (не более сотни микрон).

Оптическое качество слоев ЖК-полимеров, конечно, уступает качеству монокристаллов кварца, исландского шпата и т. п., однако сравнительная дешевизна, простота получения тонких полимерных ЖК-пленок и экзотичность вариантов конструкций позволяют надеяться на их широкое использование, по крайней мере для устройств массового применения. Эта ситуация напоминает ту, при которой высококачественные и дорогие монокристаллические поляризаторы были вытеснены в ряде применений (например, в индикаторах электронных часов) дешевыми, хотя и худшего качества пленочными поляроидами на основе ПВС.

Линейный дихроизм. При наличии поглощения в видимой или ближних УФ- или ИК-областях в ЖК-полимерах исследования поглощения для поляризаций света вдоль и перпендикулярно директору представляют как чисто научный, так и прикладной интерес. Их различие обычно характеризуется дихроичным отношением $D_\parallel/D_\perp$, где $D_\parallel$, $D_\perp$ — оптические плотности для поляризаций света вдоль и перпендикулярно директору соответственно. Дихроичное отношение не зависит от толщины исследуемого слоя и от концентрации «хромофоров», ответственных за появление исследуемой спектральной полосы поглощения. Оно определяется лишь ориентацией хромофора по отношению к директору и его «линейностью» и принимает значения, равные единице (для изотропного поглощения), >1 (для положительного дихроизма) и <1 (для отрицательного дихроизма). По величине дихроизма можно рассчитать параметр порядка S ЖК-соединения или его фрагмента

$$S=\frac{D_\parallel-D_\perp}{D_\parallel+2D_\perp}=\frac{D_\parallel/D_\perp-1}{D_\parallel/D_\perp+2} \qquad (2)$$

Исследованиями гребнеобразных ЖК-полимеров [25, 26] установлено, что параметр порядка одного и того же хромофора, как непосредственно химически встроенного в мезогенный фрагмент, так и введенного в виде примесного красителя, одинаков и имеет значение, близкое к величине S низкомолекулярных жидких кристаллов (0,6—0,7). В то же время сообщалось о рекордно высоких величинах степени упорядоченности в нематическом полимере с мезогенами в основной цепи (0,87) [27].

С практической точки зрения интересно оценить характеристики поляроидов, использующих явление дихроизма, которые могут быть получены из ЖК-полимеров, и сравнить такие поляроидные пленки с поляроидами на основе одноосно растянутых пленок аморфных полимеров (ПВС и т. п.) с введенными в них иодом или дихроичными красителями. Как известно, основными характеристиками поляроидов являются следующие параметры.

1. Степень поляризации, определяемая по коэффициентам пропускания света, поляризованного вдоль $T_\parallel$ и поперек $T_\perp$ направления преимущественного пропускания $\left(P=\frac{T_\parallel-T_\perp}{T_\parallel+T_\perp}\right)$. Это направление перпендикулярно направлению поглощающих хромофоров.

2. Средний коэффициент пропускания поляроидом неполяризованного света $\frac{T_{\parallel}+T_{\perp}}{2}$.

Оба параметра определяются дихроичным отношением и концентрацией красителя. Поскольку дихроичное отношение красителя имеет практически ту же величину в ЖК-полимерах, что и, например, в ПВС, поляроиды на основе ЖК-полимеров в этом смысле не должны иметь существенных преимуществ.

Однако в отличие от обычных поляроидов поляроиды на основе ЖК-полимеров могут быть управляемыми. В частности, в работах [23, 28] показано, что электрическим полем можно значительно менять величину дихроизма слоя ЖК-полимера в мезофазе. Этот эффект аналогичен эффекту «гость — хозяин» в низкомолекулярых жидких кристаллах [29]. Но в отличие от низкомолекулярных жидких кристаллов результат воздействия электрического поля может «запоминаться» за счет охлаждения образца ЖК-полимера ниже темпертуры стеклования.

3.2. ХОЛЕСТЕРИЧЕКИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Необходимым условием формирования холестерической мезофазы является наличие хирального центра, химически связанного с молекулами, или оптически активной примеси. Такой центр определяет возникновение спирального закручивания как в низкомолекулярных, так и в полимерных жидких кристаллах. В случае полимерных ЖК-холестериков хиральные центры могут располагаться как в составе основных цепей жесткоцепных полимеров (лиотропные жидкие кристаллы полипептидов, простые и сложные эфиры целлюлозы), так и входить в состав основных и боковых цепей мезогенных ЖК-полимеров и сополимеров. Иными словами, наличие хиральных центров в составе макромолекул, изображенных на рис. 1 и 2, в большинстве случаев должно приводить к формированию холестерической мезофазы.

Наибольший интерес с точки зрения проявления уникальных оптических свойств представляет планарная текстура холестерических жидких кристаллов [30]. В планарной текстуре направление директора параллельно плоскости слоя, а направление оси спирали перпендикулярно этой плоскости. Направление закрутки спирали может быть как по часовой стрелке (правая спираль), так и против нее (левая спираль). Спиральная надмолекулярная структура может образовываться как в лиотропных, так и в термотропных системах, определяя весь комплекс их особых оптических свойств, кратко рассмотренных ниже.

1. При падении неполяризованного электромагнитного излучения (например, естественного света) на слой холестерика существует область селективного отражения, спектральное положение которой определяется шагом надмолекулярной спирали P_0 и углом падения α

$$\lambda_{макс}=P_0\bar{n}\cos\alpha, \qquad (2)$$

где $\lambda_{макс}$ — длина волны середины области селективного отражения; $\bar{n}=1{,}5$ — средний показатель преломления слоя как для низкомолекулярных, так и для полимерных холестериков. Величина $\lambda_{макс}$ находится в диапазоне от 250 до 10^5 нм и зависит от химической природы жидкого кристалла или состава смеси. В частности, если $\lambda_{макс}$ лежит в видимом диапазоне длин волн, то слой ЖК-полимера выглядит окрашенным.

2. Полуширина области селективного отражения $\Delta\lambda$ в «толстом» слое (толщина много больше P_0) определяется величиной анизотропии показателя преломления $\Delta n=n_{\parallel}-n_{\perp}$, где $n_{\parallel}$ и $n_{\perp}$ — показатели преломления вдоль и поперек длинных осей молекул (мезогенных фрагментов).

$$\Delta\lambda=\lambda_{макс}\frac{\Delta n}{\bar{n}} \qquad (3)$$

и обычно лежит в интервале от 20 до 80 нм при варьировании величины Δn.

3. В пределах области селективного отражения одна циркулярная компонента естественного света отражается, а другая проходит сквозь слой холестерического жидкого кристалла, не взаимодействуя с ним. Таким образом, по существу ЖК-слой является селективным циркулярным поляризатором.

4. Планарная текстура холестериков обладает высокой оптической активностью; так, удельное вращение плоскости поляризации света достигает значений 10^3—10^4 град/мм.

5. Подбором состава ЖК-материала можно сделать шаг спирали P_0 и соответственно длину волны селективного отражения $\lambda_{макс}$ чувствительными к внешним факторам, например температуре или электрическому полю.

Уникальные оптические свойства планарной текстуры холестериков могут использоваться для создания термоиндикаторов, поляризационных и спектрозональных светофильтров, лазерных элементов, декорирующих покрытий.

По сравнению с низкомолекулярными холестериками в холестерических ЖК-полимерах в застеклованном состоянии спектр селективного отражения практически не зависит от температуры. Однако их текстура более дефектна, что приводит к небольшой деформации спектра и увеличению неселективного рассеяния света.

Тем не менее оптические свойства полимерных холестериков практически не отличаются от уникальных оптических свойств низкомолекулярных холестерических жидких кристаллов. Свидетельством этого служат данные по оценке так называемой закручивающей силы хиральной добавки, или силы индукции спирали A для низкомолекулярных и полимерных холестериков, выражаемой соотношением

$$A = \frac{dP_0}{dx_{ch}} \text{ при } x_{ch} \ll 1, \tag{4}$$

где x_{ch} — мольная доля хиральной добавки или мольная доля хиральных полимерных звеньев в сополимерах. Поскольку при нормальном падении света в соответствии с формулой (2) $\cos\alpha = 1$, то

$$A = \bar{n}\left(\frac{d\lambda_{макс}^{-1}}{dx_{ch}}\right) \tag{5}$$

Величина A характеризует как способность нематической матрицы закручиваться в спираль под действием хиральных добавок, так и закручивающую силу хиральной добавки. В работе [31] на примере нескольких серий сополимеров, полученных на основе одного и того же нематического мономера и различных холестеринсодержащих мономеров, показано совпадение их значений $A = 10$ мкм$^{-1}$/моль с соответствующими значениями A для смесевых композиций низкомолекулярных жидких кристаллов близкого химического строения. Все это свидетельствует о близком механизме формирования индуцированной холестерической мезофазы в сополимерах и смесях низкомолекулярных жидких кристаллов. Для получения холестерических полимеров можно использовать разнообразные мезогенные группы, способствующие образованию нематической мезофазы, и хиральные добавки различного химического строения (мезогенные и немезогенные), широко используемые в низкомолекулярных нематохиральных смесях (таких, как производные холестерина, ментола, тиогенина и т. д.). Это позволяет в широких пределах регулировать оптические свойства холестерических полимеров, отличительной особенностью которых является то обстоятельство, что положение их области селективного отражения нечувствительно к температуре ниже T_c.

Ниже рассмотрены основные принципы, лежащие в основе использования низкомолекулярных холестериков для создания различного рода оптических устройств. По-видимому, в качестве ЖК-материалов этих устройств с успехом могли бы быть использованы полимерные холестерики.

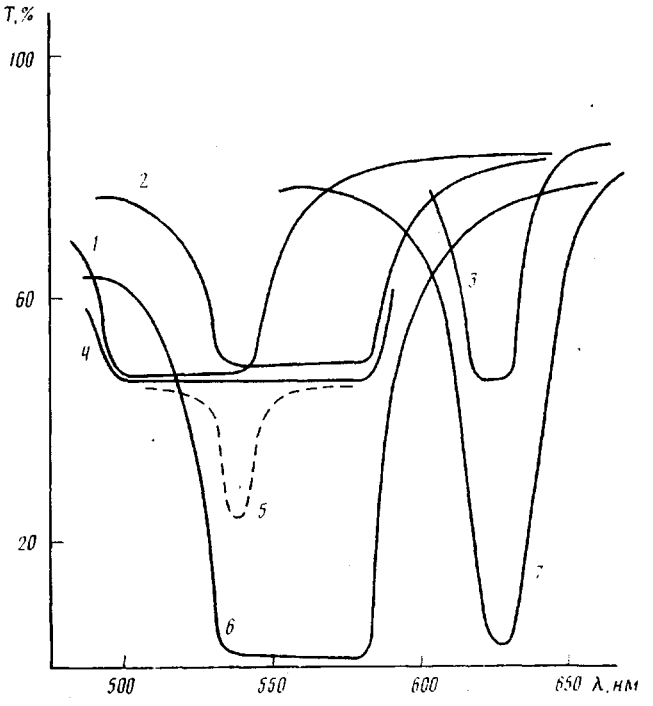


Рис. 5. Типичные спектры пропускания светофильтров с холестерическим ЖК-слоем различного химического состава: *1–3* – однослойные, Δn=0,24 (*1*, *2*) и 0,05 (*3*); *4* – суммарный спектр пропускания светофильтров *1* и *2*; *5* – схематичный спектр пропускания при сложении светофильтров, действие которых обусловлено селективным поглощением света; *6*, *7* – комбинированный трехслойный светофильтр

Характерные спектры пропускания планарной текстуры холестериков приведены на рис. 5. Особенностью этих спектров (кривые *1–3*) является наличие «провала», обусловленного селективным отражением с выраженным плато на уровне 50%. Пропускание вне области селективного отражения составляет 80–85%. В эту величину входит также уменьшение пропускания, вызванное неселективным отражением от непросветленных границ слоя. Кривые *1* и *2* соответствуют материалам с одинаковой величиной Δn=0,24, но разным шагом спирали, кривая *3* – холестерическим материалам с Δn=0,05. Видно, что в последнем случае существенно уменьшается полуширина провала в соответствии с уравнением (3).

Кривая *4* (рис. 5) соответствует суммарному спектру пропускания двух последовательно расположенных слоев, спектры пропускания которых представлены кривыми *1* и *2*. Заметим, что сложение спектров пропускания холестерических слоев происходит не так, как для светофильтров, действие которых обусловлено селективным поглощением света. В последнем случае в зоне перекрытия спектров наблюдался бы дополнительный провал за счет суммирования оптических плотностей (кривая *5*).

Сложение нескольких холестерических слоев позволяет создать светофильтры, обладающие практически любым требуемым спектром селективного отражения (или пропускания соответственно). Одновременно такой светофильтр является циркулярным поляризатором для проходящего или отраженного света для длины волны в пределах полосы селективного отражения. Подходящим набором холестерических слоев можно «собрать» ахроматичный циркулярный поляризатор для всей видимой области спектра.

Кривые *6* и *7* на рис. 5 являются спектрами пропускания комбинированных трехслойных светофильтров, состоящих из двух одинаковых слоев, спектры которых показаны кривыми *2* и *3* соответственно. Между слоями располагается фазовая пластинка $\lambda/2$ нулевого порядка; конструк-

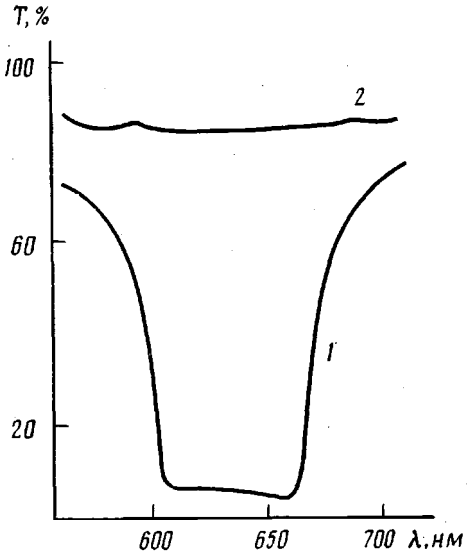


Рис. 6. Спектры пропускания линейно поляризованного света холестерическим слоем, перед которым расположена фазовая пластинка λ/4. *1* – «проходящая» ($T_{\parallel}$), *2* – «отраженная» ($T_{\perp}$) компоненты

ции таких светофильтров рассматривались в работе [32]. Пластинка λ/2 может быть выполнена из полимерной пленки (например, из планарно ориентированного слоя нематического ЖК-полимера), ее роль заключается в изменении знака циркулярной поляризации света, выходящего после первого слоя холестерика. Эквивалентная оптическая плотность такого комбинированного светофильтра в области селективного отражения достигает 2,5, что эквивалентно ослаблению интенсивности проходящего света в соответствующей спектральной полосе в 316 раз. Можно изготовить также двухслойный светофильтр без пластинки λ/2, если второй слой холестерического жидкого кристалла имеет знак вращения спирали, противоположный первому [33].

На рис. 6 продемонстрирована возможность создания линейного поляризатора на основе холестерического жидкого кристалла. Такой поляризатор состоит из слоя холестерика и фазовой пластинки λ/4, расположенной перед ним. Фазовая пластинка λ/4 превращает циркулярно поляризованный свет в линейно поляризованный. Дихроичное отношение, равное отношению эквивалентных оптических плотностей для «отражающейся» и «проходящей» поляризаций достигает значения $D_o/D_п = -\lg T_{\perp}/\lg T_{\parallel} = 10$.

Светофильтры на основе холестерических слоев можно использовать для создания 100%-ного поляризатора, т. е. устройства, обеспечивающего практически полное превращение естественного света в циркулярно поляризованный, который затем с помощью пластинки λ/4 можно превратить в линейно поляризованный. Схема такого устройства, описанного в работе [34], приведена на рис. 7, *а*. Естественный свет (луч *1*) падает на слой холестерика или набор слоев, у которых полосы селективного отражения перекрывают диапазон длин волн видимого спектра. Одна циркулярная компонента, например правая, проходит через слой, формируя луч *2*. Другая компонента (левая) отражается от слоя (луч *3*), попадает на зеркало, после отражения от него превращается в правую циркулярно поляризованную волну (луч *4*) и проходит через слой холестерика (луч *5*). В результате вся энергия луча *1* естественного света превращается в энергию правых циркулярно поляризованных лучей *2* и *5*.

В работе [35] описана схема оптической блокировки отражения от мишени, облучаемой поляризованным светом лазера (рис. 7, *б*). Блокировка обеспечивает защиту лазера от попадания в него отраженного от мишени света. Здесь холестерический слой является своеобразным оптическим диодом. Линейно поляризованный луч *1* лазера пластинкой λ/4

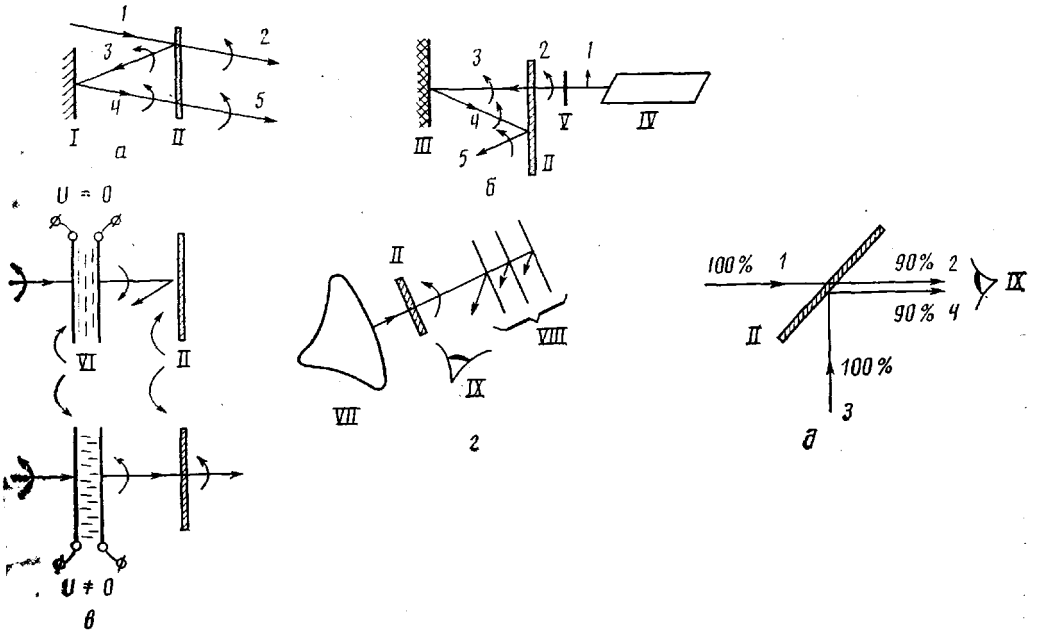


Рис. 7. Схемы оптических устройств с использованием холестерических слоев жидких кристаллов (пояснения в тексте): I – зеркало, II – холестерический слой, III – мишень, IV – лазер, V – четвертьволновая пластинка $\lambda/4$, VI – слой нематического ЖК-материала (электрически управляемая пластинка $\lambda/2$), VII – кинескоп, VIII – электрически переключаемые светофильтры, IX – глаз

превращается в левый циркулярно поляризованный луч *2*, проходит холестерический слой, оставаясь левым (луч *3*). При отражении от мишени левая поляризация меняется на правую, и луч *4* отражается полностью от холестерического слоя (луч *5*).

Известны также электрически переключаемые светофильтры и система стереовидения [36, 37], схемы которых приведены на рис. 7, *в* и *г*. Принцип работы этих устройств описан в разделе 4.2.

Известно использование узкополосного холестерического слоя в качестве комбинирующего элемента в системах совмещения изображений для аэрокосмической и другой техники (рис. 7, *д*), описанное в работе [37]. Здесь информация о внекабинной обстановке (луч *1*), ослабляясь не более чем на 10% по энергии за счет узкой полосы селективного отражения слоя, попадает в глаз пилота (луч *2*). В то же время информация из кабины (луч *3*), например от светодиодных приборов, излучающих зеленый свет, попадает на холестерический слой (который может быть выполнен в виде сандвича из правого и левого холестерика) и практически полностью отражается в глаз пилота (луч *4*). Описанная система может заменить полупрозрачное зеркало, применяемое во многих оптических схемах при совмещении изображений, на котором теряется около 50% энергии.

Что касается конкретных структур полимерных холестериков, которые могли бы быть использованы в указанных выше направлениях, то, вероятно, это прежде всего мезогенные холестерические ЖК-полимеры и сополимеры гребнеобразного строения, описанные в работе [38], а также пленки на основе полипептидов [39] (поли-γ-бутилглутамат) и эфиров оксипропилцеллюлозы с «замороженной» холестерической структурой [40, 41].

Особого внимания заслуживает получение сшитых оптических фильтров для видимой области спектра из лиотропных растворов поли-γ-бутил-*L* и *D*-глутаматов в триэтиленгликольдиметакрилате за счет полимеризации последнего под действием УФ-облучения [42]. Другой не менее оригинальный пример получения полимерных холестериков заключается в синтезе полимера (например, полиуретана из диизоцианатов и диолов)

в присутствии низкомолекулярного жидкого кристалла, который как бы «замуровывается» в полимерной матрице, если к тому же одновременно проводить сшивание полимера. Таким путем получают пленки (толщиной от нескольких микрон до 200 мкм), содержащие оптимально 30% жидкого кристалла, которые проявляют все свойства холестериков [43].

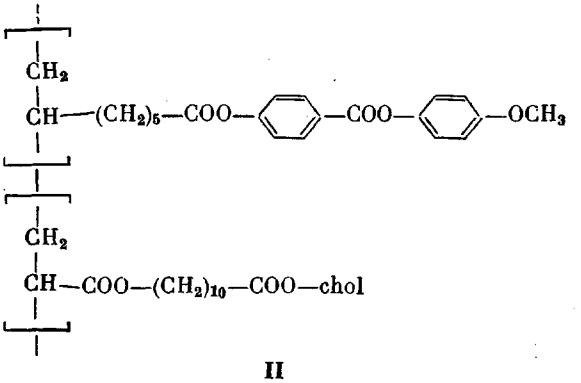
Важным преимуществом полимерных холестериков является возможность создания тонких полимерных пленок и покрытий с необычными оптическими свойствами.

Фирмой «Silicon Wacker» (ФРГ) уже налажено небольшое производство (до 80 кг ЖК-холестериков в год) декорирующей бумаги, верхний слой которой выполнен из олигомерных холестерических жидких кристаллов на основе силоксанов (см. далее соединения X и XI).

Интересно отметить, что в живой природе холестерические пленки уже давно существуют. Ярким примером этого служит обнаруженная способность внешнего покрова ряда жуков вращать плоскость поляризации света и селективно отражать циркулярно поляризованный свет. Основным «строительным материалом» внешнего покрова насекомых служит природный аминополисахарид — хитин, из которого и формируется замороженная холестерическая мезофаза, разделенная фибриллярным нематическим слоем того же полимера [44].

Несомненный интерес представляло бы использование этого реализованного в природе принципа для создания синтетических многослойных полимерных материалов с необычными оптическими свойствами.

Приведенные выше примеры возможных областей применения касались как полимерных, так и низкомолекулярных холестериков, «работающих» в основном в режиме монохромных (не чувствительных к температуре) светофильтров и отражателей. Однако не меньший интерес представляет использование полимерных энантиохромных (цвет которых зависит от температуры) холестериков, характеризующихся значительной цветотемпературной чувствительностью, что позволяет применять их в качестве термоиндикаторов. Сопоставление свойств «монохромных» и «энантиохромных» полимерных холестериков, полученных на основе акриловых сополимеров



II

(chol — холестерин), показано на рис. 8. Как видно, для сополимеров, содержащих до 30 мол.% холестериновых звеньев, во всем температурном интервале существования мезофазы величина P_0 не зависит от температуры («монохромные холестерики»). Существенно, что этот же шаг сохраняется и при охлаждении ниже T_c. Увеличение доли холестериновых групп свыше 30 мол.% сопровождается появлением в структуре сополимеров элементов слоевого порядка [45], что приводит к раскручиванию холестерической спирали и резкому возрастанию крутизны зависимости $\lambda(T)$ («энантиохромные холестерики»), определяющей их цветотемпературную чувствительность.

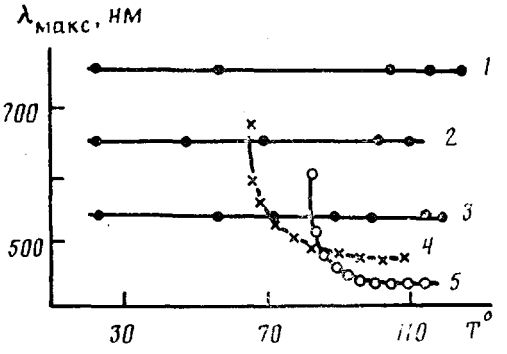


Рис. 8. Температурные зависимости $\lambda_{макс}(T)$ для сополимеров II, содержащих 17 (*1*), 24 (*2*), 28 (*3*), 36 (*4*) и 39 мол.% (*5*) холестериновых звеньев [38]

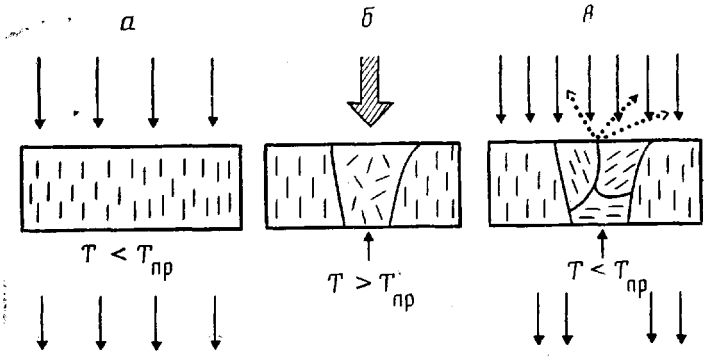


Рис. 9. Принцип термооптической записи информации на слое гомеотропно-ориентированного ЖК-полимера (показаны только мезогенные группы макромолекул ЖК-полимера). *а* – прозрачный слой ЖК-полимера; *б* – нарушение ориентации в результате локального перегрева образца выше $T_{пр}$; *в* – замороженная прозрачная пленка ЖК-полимера с непрозрачными сильно рассеивающими участками

4. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ КАК УПРАВЛЯЕМЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ

Наряду с возможным использованием ЖК-полимеров в качестве материалов пассивных оптических элементов, когда в основном «эксплуатируются» оптические свойства этих материалов, заданные внешними полями единожды на этапе изготовления, ЖК-полимеры могут применяться в активных управляемых элементах. В последнем случае внешние факторы (температура, электрическое поле, свет, механическое давление и т. д.) выступают в качестве управляющего сигнала.

В общих чертах электрооптика ЖК-полимеров не отличается от электрооптики низкомолекулярных жидких кристаллов [29]. В ЖК-полимерах реализованы практически все известные электрооптические эффекты [22]. Отличительными особенностями полимерных ЖК-сред являются сравнительно большие времена срабатывания, обусловленные высокой вязкостью полимеров, бóльшие значения пороговых напряжений, и в то же время возможность фиксации ориентированной ЖК-структуры в застеклованном состоянии. Основные закономерности поведения ЖК-полимеров в электрических (и магнитных) полях детально рассмотрены в обзорах [46–49] и книгах [3, 9, 22]; ниже представлены данные, показывающие возможность применения ЖК-полимеров, ориентированных в электрических полях.

4.1. ТЕРМОУПРАВЛЯЕМОЕ СВЕТОРАССЕЯНИЕ (ТЕРМОЗАПИСЬ)

Впервые использование ЖК-полимеров для термооптической записи информации было продемонстрировано в совместных работах ученых химического и физического факультетов Московского государственного

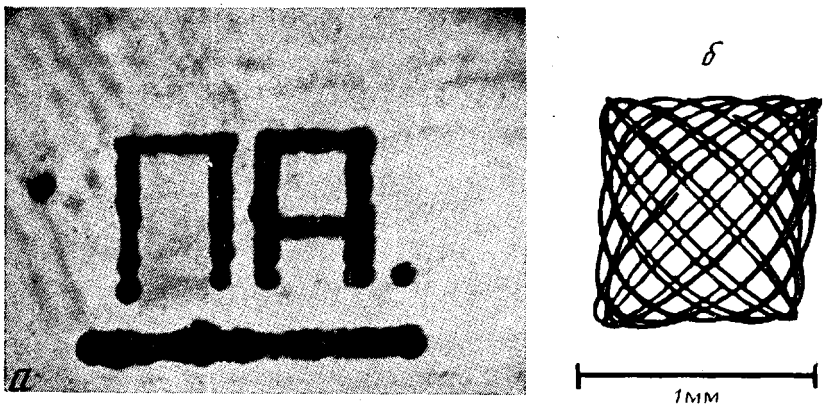
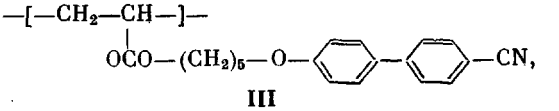


Рис. 10. Примеры термооптической записи на гомеотропно-ориентированной пленке полимера III: *а* – пленка без красителя; толщина пленки 50 мкм; He–Ne-лазер (мощность 10 мВт); мощность сфокусированного лазерного луча 130 Вт/см^2; локальное повышение температуры 0,6°; толщина линий ~100 мкм; *б* – пленка с красителем (1 мол.%); толщина пленки 30 мкм; мощность лазера 2,6 мВт (λ=628 нм); скорость сканирования 10 мм/с

университета на примере полиакрилового полимера



III

легко ориентирующегося в электрическом поле [50, 51]. Принципиальная схема записи информации показана на рис. 9. На прозрачной пленке гомеотропно ориентированного ЖК-полимера (толщиной 20–40 мкм) с помощью сфокусированного лазерного излучения создаются места локального перегрева полимера выше его $T_{пр}$. В этих местах ЖК-полимер плавится, переходя в изотропный расплав с нарушением монодоменной ориентации мезогенных групп. Охлаждение образца (например, за счет простого перемещения лазерного луча) приводит к формированию на прозрачной пленке сильно рассеивающей свет полидоменной текстуры, что равносильно записи некоторого объема информации. Освещение полимерной пленки расфокусированным лучом лазера позволяет спроектировать записанное изображение на экран. На рис. 10 приведены примеры записи буквенных символов и фигуры Лисажу на пленке полимера III (получено И. В. Яковлевым и В. В. Мотыгиным).

Стирание изображения достигается наложением переменного электрического поля или нагреванием образца выше $T_{пр}$. Записанная таким образом информация может быть сохранена в течение длительного времени, если образец ЖК-полимера выдерживать ниже T_c, где скорость релаксации ориентации ничтожно мала[6].

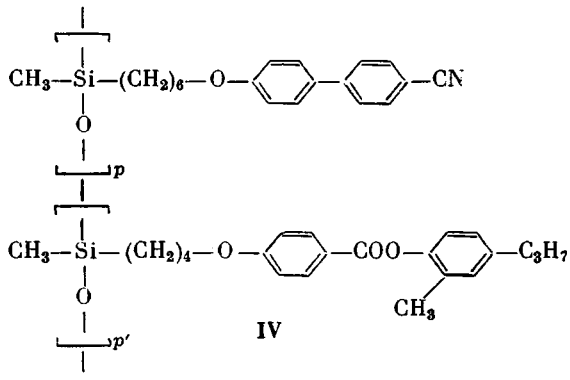
Введение красителя антрахинонового ряда в полимер III и использование лазерного луча с λ=1,06 мкм позволило осуществить запись информации с высоким контрастом (1 : 120) и достаточно хорошим разрешением порядка 1000 и более элементов на строку при скорости сканирования лазерного луча ~0,45 см/с[7].

В серии дальнейших исследований и публикаций английских ученых под руководством Колса [54] и Мак-Ардла [55] для термооптической записи были использованы полисилоксановые полимеры и сополимеры, также содержащие нитрильные группы на концах боковых мезогенных фрагментов, включающие небольшое количество азо- и антрахиноновых

[6] В работе [50] полимеру III приписана нематическая структура, однако в последующих исследованиях было обнаружено, что тип мезофазы этого полимера зависит от степени полимеризации и полимеры III со степенью полимеризации $\geqslant$100 обладают смектической структурой [52, 53].

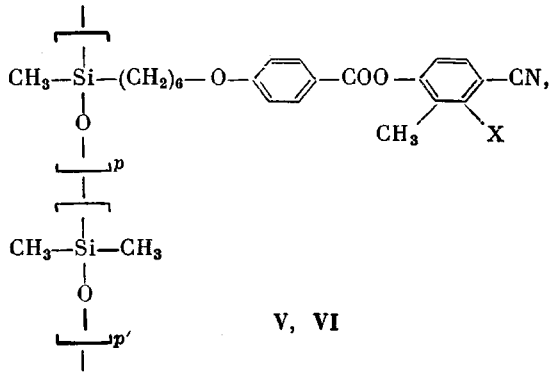
[7] Эти работы были проведены А. Н. Дрожжиным и С. Г. Костроминым.

плеохроичных красителей, «настроенных» на определенную длину волны лазерного излучения (полимеры IV, V)



IV

($T_c = 4°$, $T_{S\to I} = 86°$, $p = p'$, СП = 25)



V, VI

где X=H (T_c=−12°, $T_{S\to I}$=100°) (V); X=F (T_c=−19°, $T_{S\to I}$=98°) (VI). p=p'; СП=35; M_w/M_n=1,5–1,9.

Наиболее детальное исследование, близкое к техническому решению, проведено в работах Мак-Ардла [57], результаты которого кратко рассмотрены ниже.

С помощью лазера производилась запись информации на гомеотропно ориентированной пленке полимерного ЖК-образца (толщиной 9 мкм), помещенного в термостатируемую ячейку, на которую может подаваться как переменное, так и постоянное электрическое поле. Использование He—Ne-лазера (λ=633 нм) мощностью около 7 мВт, работающего в импульсном режиме (~200 мкс), позволяет записывать и обратимо стирать (накладывая электрическое поле напряжением 60 В и частотой 3 кГц) записанную информацию, что хорошо иллюстрирует рис. 11. Несомненно важной и привлекательной особенностью ЖК-полимеров является их достаточно высокая стабильность при многократно повторяемых циклах перезаписи, что видно из сопоставления кривых на рис. 12 для низкомолекулярного и полимерного жидких кристаллов. Даже без использования каких-либо стабилизаторов «усталостная оптическая прочность» ЖК-полимера значительно превосходит аналогичный параметр низкомолекулярного ЖК-соединения. Что касается «чувствительности» ЖК-полимеров, то она, согласно данным различных авторов, существенно зависит от типа используемого полимера, температуры и других конкретных условий проведения эксперимента. Так, в работах [56, 57] для полимера V, содержащего около 2 вес.% красителя, при 24° С чувствительность составляла 1,2 Дж/см², при использовании 100 микросекундных импульсов чувствительность составляла 0,3 мДж на 1 точку. Для полисилоксанового полимера V при мощности лазерного луча 0,5 мВт чувствительность и разрешение составляли 0,1 Дж/см² и 0,5 мкм соответственно.

Несмотря на то что быстродействие большинства полимерных ЖК-материалов невелико, они представляются интересными для записи

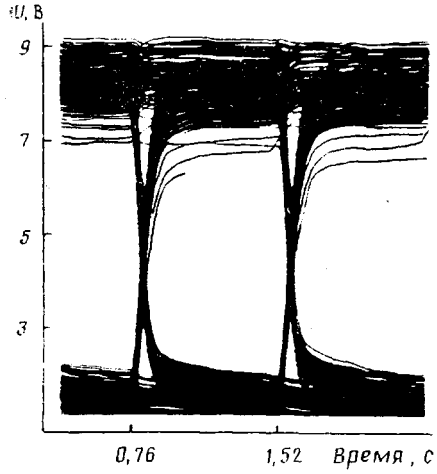


Рис. 11

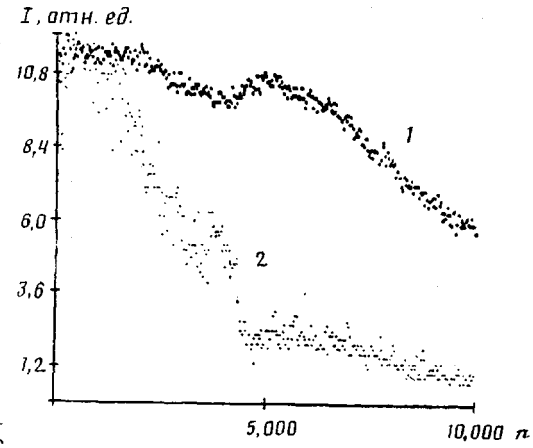


Рис. 12

Рис. 11. Диаграммы записи информации для полимера VI, содержащего 3 вес.% красителя, после проведения 500 циклов запись – стирание. Условия эксперимента: лазерный импульс записи и стирания ~200 мкс (T=55°). Стирание осуществляется наложением электрического поля непосредственно перед лазерным импульсом и поддерживается в течение ~300 мкс после него (U=60 В, f=3 кГц). Толщина линий ~10 мкм [55]

Рис. 12. Зависимость относительной интенсивности напряжения, необходимого для стирания изображения от числа циклов запись – стирание n для ЖК-полимера VI (*1*) и низкомолекулярного жидкого кристалла S2 (BDH, Великобритания) (*2*). Использовали краситель с экстинкцией $\varepsilon_0^{633}=5\cdot10^4$ см$^{-1}$/моль [56]

и долговременного (архивного) хранения информации, получения микрофиш, для картографирования и использования в системах микрографии.

На рис. 13 показан пример военно-топографической карты, записанной на гомеотропно ориентированном образце ЖК-полимера в ячейке размером 8×8 мм при скорости сканирования лазерного луча 60 мм/с при мощности пучка 11 мВт на сфокусированную точку [56].

Использование ЖК-полимеров для записи информации не ограничивается полимерными смектиками; в ряде работ японских ученых для тех же целей описано использование ориентированных холестериков на основе холестеринсодержащих гребнеобразных полисилоксанов [58, 59]. В этом случае при планарной ориентации мезогенных групп, когда ось холестерической спирали направлена перпендикулярно стенкам ячейки, пленка ЖК-полимера окрашена, если длина волны отраженного света лежит в видимой области в соответствии с величиной шага холестерической спирали. Под действием лазерного луча за счет локального перегрева происходит переход полимера в изотропное состояние. При последующем охлаждении образца появляются светорассеивающие участки конфокальной текстуры, т. е. записываются символы на окрашенном фоне [59]. Использование таких холестерических пленок в комбинации с циркулярными «правыми» и «левыми» поляризаторами дает возможность менять как цвет записанных символов, так и цвет фона, на котором ведется запись. Эти только что начатые исследования несомненно представляют существенный интерес с точки зрения создания различного рода миниатюрных цветных оптических элементов, «полосчатых» и другого рода фильтров, дифракционных решеток с легко варьируемой геометрией.

Сопоставляя потенциальные достоинства полимерных ЖК-пленок, используемых в качестве регистрирующих сред, с другими оптическими средами, Мак-Ардл отмечает [57], что технология создания ЖК-микропленок и других микроформ (он их называет микрографическими средами) по крайней мере до 1995 г. будет значительно дешевле, чем технология получения оптических дисков с мегабайтным объемом записанной информации. В настоящее время получение микроформ при 48-кратном уменьшении изображения обходится в 14 раз дешевле, а изготовление

Рис. 13. Микрофотография участка военно-топографической карты, записанная с помощью He–Ne-лазера при 24° на образце ЖК-полимера V. Толщина линий ~14 мкм, поляроиды скрещены [56]

дубликатов в 110 раз дешевле, чем изготовление оптических дисков [57]. Высокая степень функциональности полимерных ЖК-пленок, создание на их основе реверсивных регистрирующих сред и специальных устройств, легко совместимых с компьютерами и снабженных лазерными источниками, дают основание надеяться на широкое использование ЖК-пленок для хранения разнообразной архивной информации. Возможность селективного стирания и перезаписи привлекает особое внимание к этим материалам.

Некоторые сравнительные данные для ЖК-полимеров и других оптических реверсивных материалов, используемых для записи информации, представлены в табл. 1. Идеальные среды должны удовлетворять следующим требованиям: высокая стабильность (число циклов запись — стирание не менее 10^6), долговременное хранение записанной информации, сравнимые малые времена записи и стирания, высокий контраст изображения. Как видно из табл. 1, ЖК-полимеры, имея несколько более низ-

Таблица 1

Сравнение некоторых характеристик ряда оптических сред и ЖК-материалов, используемых для реверсивной записи информации [57]

Образец №	Среда	«Оптическая усталость» материала, число циклов запись — стирание	Стабильность записанной информации	Отношение длительностей импульса записи к импульсу стирания	Контраст $(A_1-A_0)/A_1$ *, %
1	$Te_{96,8}As_3Ge_{0,2}$	20	3 недели	$2\cdot10^{-3}$	50
2	$Te_{88}As_5Ge_7$	20	Долговременная	0,1	–
3	$Te_{87}Ge_8Sn_5$	$1\cdot10^6$	20 недель	$1{,}6\cdot10^{-3}$	33
4	Sb_2Se	$1\cdot10^4$	Долговременная	0,25	10
5	Магнитно-оптическая	$1\cdot10^6$	»	1	Низкий
6	ЖК-полимер VI с красителем	$1\cdot10^4$	»	1	>80
7	Низкомолекулярный жидкий кристалл S2 (BDH, Великобритания)	$5\cdot10^3$	»	1	>80

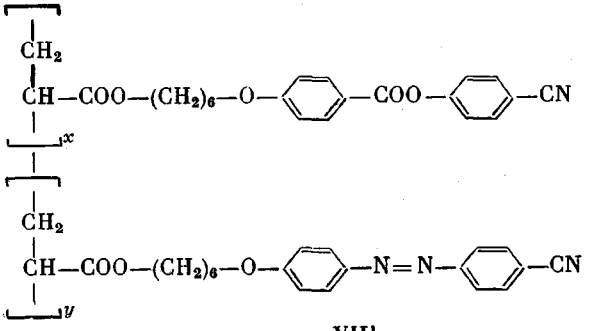
* A_1 и A_0 — амплитуды сигнала после стирания и записи изображения соответственно.

кую «оптическую усталость» по сравнению с неорганическими материалами, отличаются высокой стабильностью хранения информации, сравнимыми временами записи и стирания и высоким контрастом изображения; так, по данным работы [57], авторы не наблюдали никаких изменений в полимерных ЖК-пленках в течение 2 лет; по данным работы [50], записанная информация хранится уже в течение 5 лет без изменения контраста. Учитывая, что полученные для ЖК-полимеров результаты пока еще реализованы лишь на ограниченном количестве полимерных ЖК-материалов и, вероятно, не всегда при их оптимальном химическом составе и строении, гребнеобразные ЖК-полимеры, по-видимому, следует рассматривать как весьма перспективные материалы для реверсивной оптической записи и долговременного хранения информации.

4.2. ИНДУЦИРОВАННОЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОЛЕ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРА — ФАЗОВАЯ И ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ЗАПИСЬ ИНФОРМАЦИИ

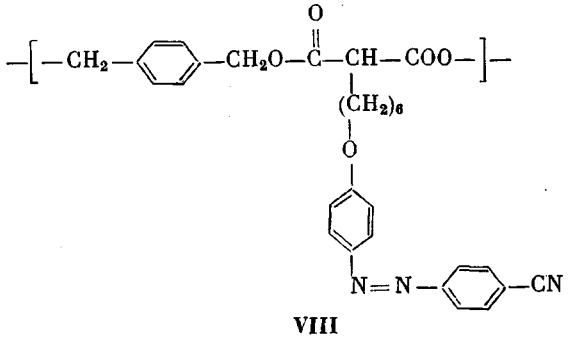
В основе этого принципа записи информации лежит фотоиндуцированное изменение двулучепреломления в гомеотропно или планарно ориентированной тонкой пленке гребнеобразного ЖК-полимера, содержащего химически связанные молекулы красителя, претерпевающие конформационные изменения под действием лазерного луча [60—62]. Причиной появления двулучепреломления является, например, фотогенерируемая *цис-транс*-изомеризация азобензольных фрагментов боковых групп, вызывающая локальную переориентацию мезогенных групп полимера.

Фазовое изображение объекта является следствием пространственной модуляции показателя преломления и его изменения относительно вектора поляризации падающего света [62]. Впервые этот принцип обратимой голографической записи информации был реализован в работах Вендорфа и Эйха [60, 61] на сополимере акрилового ряда и ароматических полиэфирах, содержащих азобензольные фрагменты молекул красителя с полярными нитрильными группами



VII

($x = 0{,}7$; $T_c = 30$ *N* 103 *I*)



VIII

(T_c 43 S_A 94 *N* 104 *I*).

На рис. 14 в качестве примера показана микрофотография записи тест-пластинки на гомеотропно ориентированной пленке ЖК-полиме-

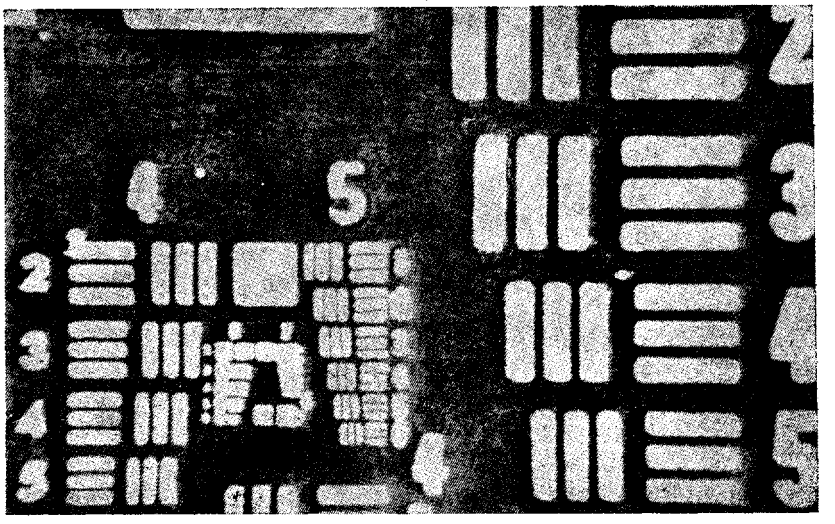
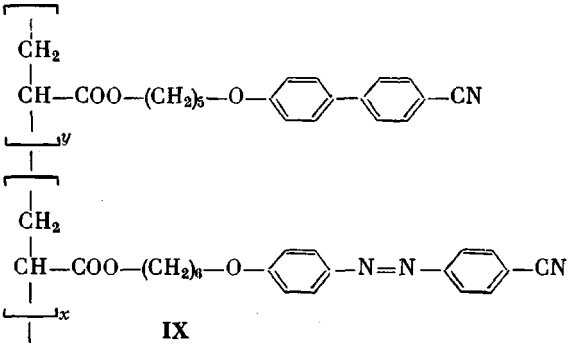


Рис. 14. Микрофотография тест-пластинки, записанной на пленке ЖК-полимера VIII с использованием линейно поляризованного света лазера (λ=514,4 нм). Интенсивность записывающего луча 100 мВт/см^2, время экспозиции 10 с; считывание лазерным лучом с λ=632,8 нм; температура комнатная [60]

ра VIII путем облучения линейно поляризованным светом лазера ячейки, состоящей из плотно сложенных тест-пластинки (маски) и полимерной пленки. Изображение, представленное на рис. 14, невидимо невооруженным глазом и может быть «считано» с максимальным контрастом только при условии, если направление поляризации пишущего луча составляет угол в 45° по отношению к направлению поляризации считывающего луча. Согласно данным авторов работы [62], величина индуцированного двулучепреломления Δn составляла $7\cdot10^{-3}$, а максимальная дифракционная интенсивность была около 4%.

Значительно бóльшая величина двулучепреломления ($\Delta n=(2-3)\cdot10^{-2}$) была получена в работе [63] при лазерном облучении планарно ориентированого образца акрилового ЖК-сополимера IX



IX

(x=20 мол.%; T_c 40 S_A 105 N 110 I). При этом авторы обнаружили существенное различие в значениях Δn в зависимости от характера ориентации мезогенных групп — для гомеотропно-ориентированных пленок величина $\Delta n=(2-4)\cdot10^{-3}$ всегда оказывалась на порядок меньше, чем для планарно-ориентированных образцов.

Детальное исследование светоиндуцированного изменения Δn при различной поляризации лазерного луча выявило возможность использования данного метода для реверсивной записи информации на тонких пленках полимера IX. Обобщенная диаграмма записи информации представлена на рис. 15. В центре рисунка показано изменение двулучепреломления гомеотропно-ориентированной пленки под действием лазерного луча в зави-

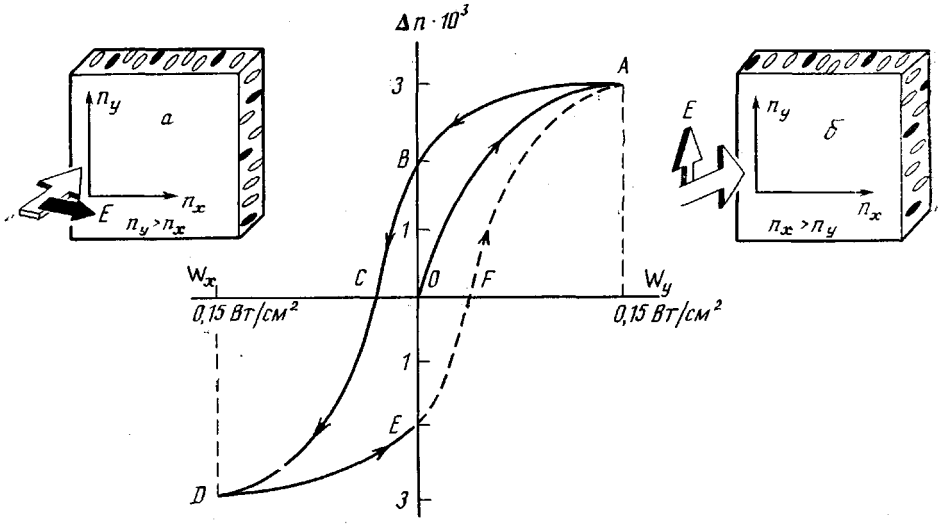


Рис. 15. Изменение наведенного двулучепреломления Δn при последовательном облучении гомеотропно-ориентированного образца сополимера IX лучом лазера при его различной поляризации: *а*, *б* – схематическое изображение ЖК-ячейки; *E* – направление поляризации лазерного луча

симости от его плотности мощности при различном направлении поляризации светового пучка. Левая часть рисунка соответствует плотности мощности лазерного луча с плоскостью поляризации, параллельной x, правая часть рисунка — противоположному направлению поляризации. Соответствующие показателя преломления пленки обозначены как n_x и n_y (рис. 15, *а*, *б*). После облучения поляризованным светом авторы работы [63] всегда наблюдали увеличение показателя преломления пленки в направлении, перпендикулярном плоскости поляризации лазерного луча. Так, для случая, *а* (рис. 15, *а*) $n_y > n_x$, для случая *б* (рис. 15, *б*) $n_x > n_y$. На первой стадии записи информации с увеличением плотности мощности W величина Δn растет в соответствии с кривой OA, достигая своего максимального значения (точка A). Кривая AB соответствует некоторой «релаксации» значений Δn при уменьшении значений W. Это может быть связано как с обратимостью *транс-цис*-перехода в молекулах красителя, так и с релаксацией термических флуктуаций, индуцированных воздействием лазера. В точке B достигается стабильное значение Δn, которое резко «падает» при изменении направления поляризации пишущего луча лазера (рис. 15, *а*) — идет процесс стирания записи. В точке C $n_x = n_y$, что соответствует полному стиранию записанной информации. Однако, если продолжить облучение пленки лазером, то вновь наблюдается рост Δn (кривая CD) (в этом случае $n_y > n_x$) — идет перезапись информации. Затем после «релаксации» Δn (кривая DE), вновь меняя направление поляризации лазерного луча, можно стереть (кривая EF) и снова записать информацию (кривая FA). Другими словами, можно «гулять» вдоль петли, осуществляя запись — стирание, т. е. проводя обратимую оптическую запись информации. Важно подчеркнуть, что таким путем можно получить любые значения Δn, лежащие в интервале $n_{макс}$ и $n_{мин}$, что позволяет реализовать всю «шкалу серости». Пример записи тест-решетки и буквенных символов показан на рис. 16, *а*.

Таким образом, возможность создания структур в полимерных ЖК-пленках с изменяющимися по объему образца такими параметрами, как двулучепреломление и ориентация плоскости поляризации обыкновенного луча, позволяют осуществлять как фазовую, так и поляризационную запись. При фазовой записи главную роль играют различия в величине Δn, а при поляризационном способе — разные, в соответствии с поляризацией записывающего излучения, направления оптических осей в отдельных микрообъемах ЖК-образца.

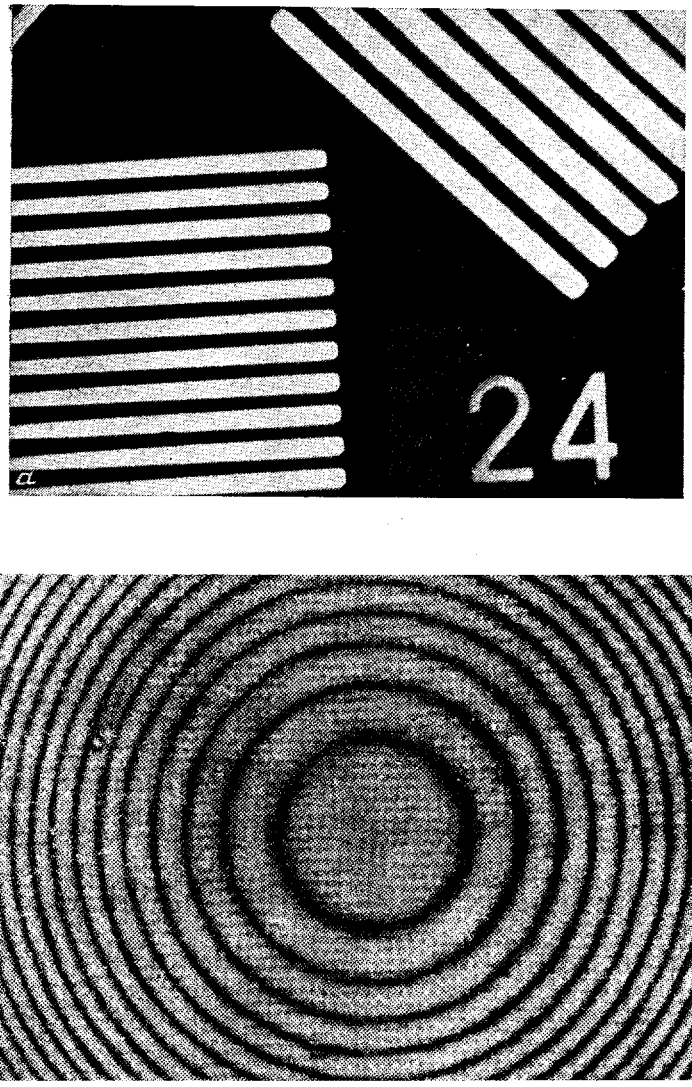
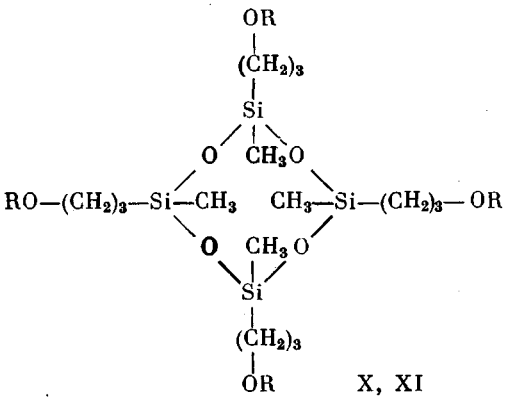


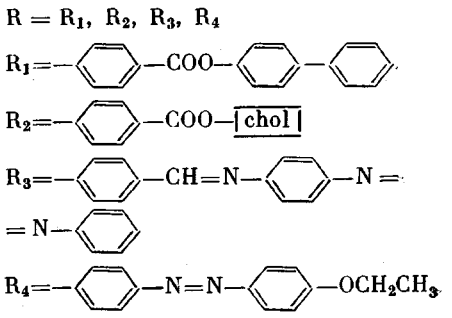
Рис. 16. Микрофотографии пленки ЖК-сополимера IX, полученные с использованием тест-решетки [63] (*а*) и пленки ЖК-полимера VIII с «замороженной» структурой зон Френкеля, полученные с помощью голографической техники [60] (*б*). *а* – толщина пленки 20 мкм, расстояния между полосками 5 мкм; *б* – толщина пленки 7 мкм

Несомненный интерес вызывают ЖК-полимеры как голографические регистрирующие среды [62]. Используя голографическую технику, авторы указанной работы записывали на ЖК-полимерах VIII различного рода интерференционные картины, возникающие при взаимопересечении под разными углами плоских и сферических волн. Таким образом были получены «замороженные» в твердой полимерной матрице дифракционные картины с различной периодичностью вплоть до 1 мкм. Пример записи зон Френеля за счет суперпозиции сферических и плоских волн на пленке ЖК-полимера VIII, имеющей, по данным работы [62], прекрасные оптические свойства, показан на рис. 16. Проведенные в этом направлении эксперименты свидетельствуют о высоком качестве полученных голограмм, характеризующихся высоким пространственным разрешением более 3000 лин/мм при весьма высокой дифракционной эффективности, доходящей до 50% для фазовых решеток большой толщины. Интенсивность, требуемая для записи голограмм, составляет около 1 мВт/см^2.

Не меньший интерес представляет использование холестерических ЖК-полимеров для обратимой голографической записи, что было продемонстрировано недавно в работах Бройхле с сотр. [64]. Используя весьма оригинальный тип циклических тетраметилциклотетрасилоксанов с боковыми нематогеннымии холестерическими группами, а также молекулами красителей, химически связанными с тетраметилсилоксановым хребтом (соединения X и XI), авторы осуществляли запись голограмм, используя по существу уже рассмотренный выше принцип фотоиндуцированной *цис-транс*-изомеризации под действием лазерного излучения для полимерных нематиков



X, XI



(Мольное соотношение $R_1 : R_2 : R_3 = 2 : 1{,}6 : 0{,}4$; $T_c = 50°$; $T_{пр} = 192°$; $\lambda = 790$ нм (X). Мольное соотношение $R_1 : R_2 : R_4 = 2 : 1{,}8 : 0{,}2$; $T_c = 49°$; $T_{пр} = 206°$; $\lambda = 695$ нм (XI)) и смектиков. Преимуществом холестерического силоксана является, по-видимому, с одной стороны, легкость получения планарной ориентации путем простого механического сдвига опорных стекол ячейки, когда ось холестерической спирали располагается перпендикулярно плоскости ячейки, и, с другой стороны, дополнительная возможность варьирования длины волны селективного отражения света путем изменения шага спирали при изменении количественного соотношения заместителей R_1, R_2, R_3 и R_4.

На рис. 17 приведены типичные примеры зависимости от времени дифракционной эффективности голографической записи для циклического силоксана X.

Вычисленные из наклона начальных прямолинейных участков кривых рис. 17 ($\sqrt{\eta} = f(It)$) значения фоточувствительности S двух исследованных холестерических силоксанов X и XI совместно с величинами дифракционной эффективности η приведены в табл. 2.

Как видно, силоксановые холестерики обладают достаточно высокой фоточувствительностью, лежащей в интервале 10^{-2}—10^{-3} см²/Дж при значениях $\eta_{макс}$ от 10 до 38%. Проведенная оценка изменения показателя преломления при лазерной записи лежит в области от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-3}$ при

Таблица 2

Экспериментальные значения максимальной дифракционной эффективности записи голограмм η и фоточувствительности S пленок холестерических силоксанов X и XI различной толщины при разных длинах волн записывающего лазерного луча λ [64]

Образец	λ, нм	$\eta_{макс}$, %	S, см²/Дж	d, мкм
X	413	20	0,01	28
	476	10	0,001	18
XI	413	38	0,004	26

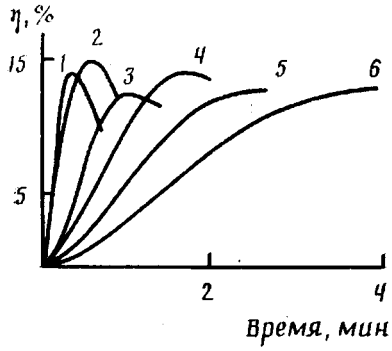
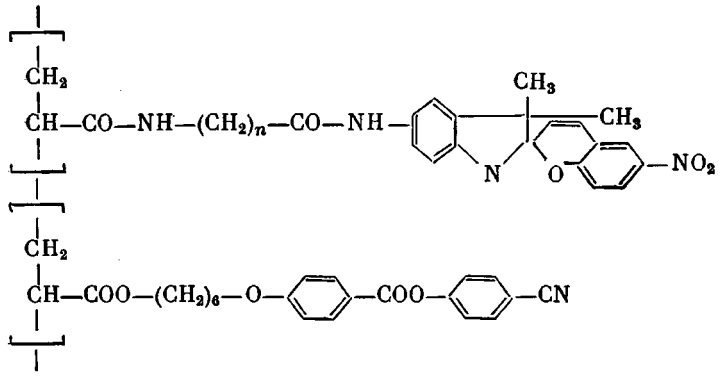


Рис. 17. Кривые голографической записи на образце силоксанового образца X при температурах 55 (*1*), 50 (*2*), 45 (*3*), 40 (*4*), 35 (*5*) и 30° (*6*). Интенсивность записывающего луча 0,9 Вт/см² (λ=413 нм), толщина образца d= =25 мкм, угол падения записывающего луча 3,5° [64]

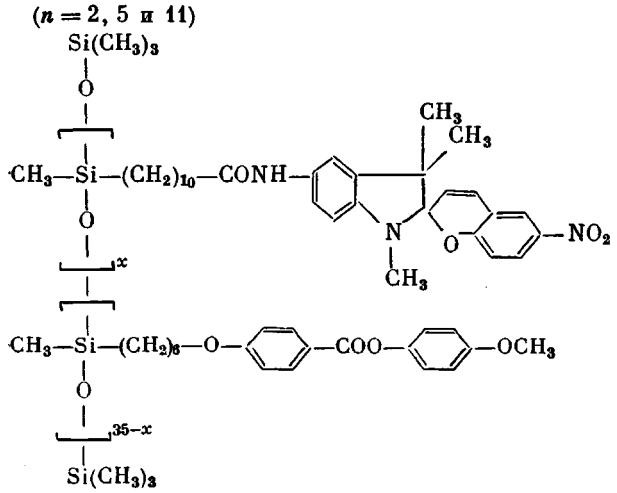
комнатной температуре. Записанные голограммы характеризуются высокой стабильностью, однако повышением температуры выше температуры стеклования либо воздействием лазерного луча изображение может быть полностью стерто. Предварительные эксперименты показали возможность обратимой записи и стирания записанной информации; материал сохраняет хорошую воспроизводимость и показывает высокую цикличность (более чем 300 циклов запись — стирание).

4.3. ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Значительный интерес представляют работы, связанные с получением фотохромных ЖК-полимеров. Кронгауз с сотр. синтезировали гребнеобразные полиакриловые и полисилоксановые сополимеры, содержащие спиропирановые группировки и другие мезогенные фрагменты (полимеры XII, XIII) [65].

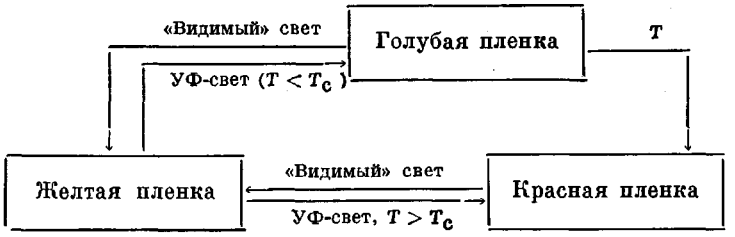


XII



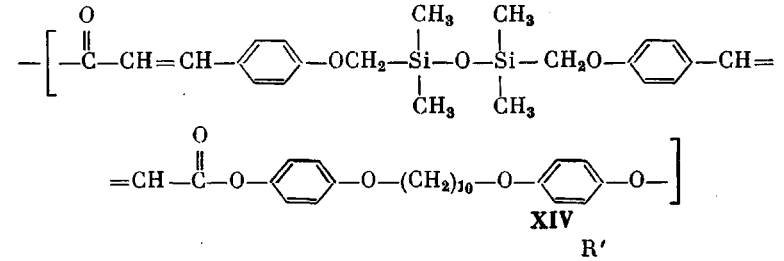
XIII

Фотохромные ЖК-полимеры XII, содержащие 11% звеньев спиропирана, слегка окрашены в желтый цвет. Облучение УФ-светом (λ=365 нм) желтых полимерных пленок при температуре ниже T_c ($T_c \approx 10°$) индуцирует фотохромный переход спиропиран → мероцианин, следствием чего является изменение окраски полимера в голубой цвет, что вызывается наличием изолированно расположенных мероцианиновых групп. Повышение температуры выше T_c вызывает переход полимера в мезофазу, что способствует агрегации мероцианиновых групп (которая реализуется только в мезофазе), и желтая пленка приобретает темно-красную окраску. Цветовые переходы иллюстрирует приведенная ниже схема

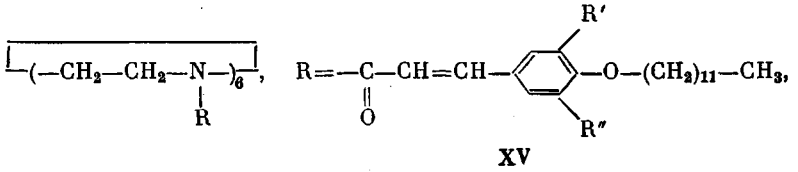


Варьирование цвета полимерных ЖК-пленок под действием света и температуры, по мнению авторов, открывает интересные перспективы для возможного применения этих эффектов с целью создания цветных дисплеев для информационной техники.

Проблема использования фотохимического сшивания ЖК-полимеров, содержащих фотоактивные цианнаматные группы в основной (полимер XIV) и боковых цепях (полимер XV) с целью получения фоторезистов описаны в работах Гриффина с сотр. [66], Стумпе и Рингсдорфа [67].



XIV



XV

где R′=H, OCH_3, Cl, Br, NO_2, OCH_3; R″=H, Cl, OCH_3.

4.4. КОМБИНИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

Во многих случаях ЖК-полимеры могут использоваться при комбинировании их с другими материалами. Такими комбинированными системами являются смеси ЖК-полимеров с низкомолекулярными жидкими кристаллами или обычными (нежидкокристаллическими) полимерами, а также многослойные структуры, в которых по крайней мере один слой выполнен из ЖК-полимера. В данном обзоре не рассматриваются весьма интересные проблемы, связанные с введением малых добавок ЖК-полимеров в аморфные и кристаллические, что приводит к резкому понижению их вязкости и значительно облегчает переработку полимеров с высокой молекулярной массой. Эти вопросы имеют непосредственное отношение к проблеме создания высокопрочных конструкционных материалов.

4.4.1. МАЛЫЕ ДОБАВКИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ К НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ЖИДКИМ КРИСТАЛЛАМ

Рассмотрим использование малых добавок ЖК-полимеров к низкомолекулярным ЖК-соединениям, применяемым в качестве материалов для различного рода электрооптических устройств, и в частности дисплеев на жидких кристаллах.

Наиболее удобным для высокоинформативных плоских ЖК-экранов отображения информации является матричный режим управления. В этом случае значительно уменьшается число электронных элементов управления по сравнению с мозаичным экраном, где каждый элемент экрана управляется независимо.

Количество адресуемых строк ЖК-экрана отображения информации с пассивным матричным режимом управления тем больше, чем круче

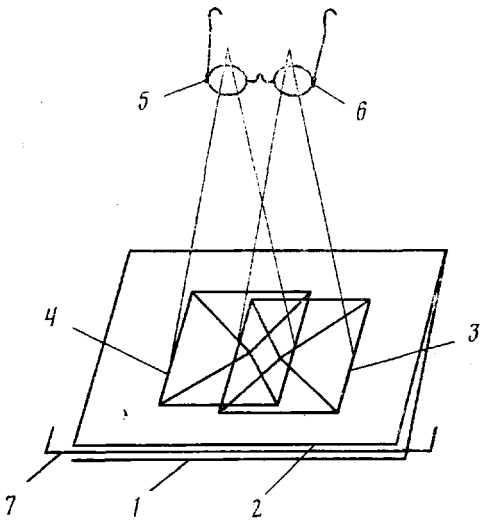


Рис. 18. Схема получения стереоизображения (стереослайда) на холестерических слоях [72]: *1*, *2* – холестерические слои с одинаковым направлением закрутки; *3*, *4* – записанные на них изображения; *5*, *6* – левый и правый циркулярные поляризаторы (очки); *7* – пластинка $\lambda/2$

вольт-контрастная характеристика (**ВКХ**) используемого электрооптического эффекта. В случае твист-эффекта крутизна ВКХ существенно зависит от отношения коэффициентов упругости[8] K_{33}/K_{11}, а именно, чем меньше это отношение, тем круче ВКХ. Отношение K_{33}/K_{11} в мультиплексных ЖК-материалах, т. е. смесях низкомолекулярных жидких кристаллов, предназначенных для ЖК-экранов, может достигать значений 0,5—0,7 за счет выбора химических структур компонентов. Отношение K_{33}/K_{11} может быть уменьшено (на 20—30%) при добавлении малых количеств (до 2%) гребнеобразных ЖК-полимеров к низкомолекулярным жидким кристаллам [68]. При добавках полимеров даже в малых количествах, конечно, значительно возрастает вязкость ЖК-материала и, естественно, увеличиваются времена срабатывания твист-эффекта. Поэтому уменьшение отношения K_{33}/K_{11} в мультиплексных жидких кристаллах для твист-эффекта, по-видимому, будет обеспечиваться новыми низкомолекулярными компонентами, например алкенилами [69], а увеличение количества адресуемых строк до 500—600 использованием супертвист-эффектов с рекордно крутой ВКХ [70, 71]. Возможно, что применение ЖК-полимеров для этих новых систем в виде малых добавок может оказаться весьма перспективным.

4.4.2. МНОГОСЛОЙНЫЕ СТРУКТУРЫ

Во многих электрооптических устройствах можно использовать комбинированные структуры, в которых имеются слои, составленные из ЖК-полимеров. Рассмотрим некоторые из них.

[8] Коэффициенты упругости K_{11}, K_{22} и K_{33} характеризуют энергию деформации нематических жидких кристаллов поперечного изгиба, кручения и продольного изгиба директора соответственно и определяют поведение нематика при воздействии внешних факторов, в частности электрического поля [29].

В работе [72] предложено использовать холестерические ЖК-полимеры для изготовления стереослайдов (рис. 18). Здесь применяются два одинаковых последовательно расположенных слоя холестерического ЖК-полимера с одинаковым направлением закрутки спирали и полосой селективного отражения света в видимой области спектра. Между слоями находится фазовая пластинка $\lambda/2$.

Изображения записываются на оба слоя с небольшим сдвигом относительно друг друга в плоскости слоя за счет облучения слоев через маску. Если рассматривать такой сандвич сквозь очки с левым и правым циркулярными поляризаторами, то каждому глазу предъявляется изображение только на одном слое. Поскольку изображения разнесены в плоскости, в целом картина воспринимается как трехмерная, стереоскопическая.

Представляет интерес описанное в работе [34] стереоскопическое телевизионное устройство (рис. 7, *г*), его основным элементом является структура, состоящая из холестерических слоев, перед которыми расположена электрически управляемая полуволновая пластинка (рис. 7, *в*). Эта пластинка выполнена из низкомолекулярного жидкого кристалла, и в отсутствие напряжения обеспечивает переключение левоциркулярного света на правоциркулярный или наоборот. При подаче электрического напряжения циркулярность проходящего света не меняется. Таким образом, холестерический слой либо является 100%-ным зеркалом, либо полностью прозрачен. Времена переключения управляемой фазовой пластинки достигают 0,2 мс, что обеспечивает передачу телевизионного изображения, идущего с кинескопа, перед которым расположен непереключаемый циркулярный поляризатор. Применяя несколько сандвичей полуволновая пластинка — холестерический слой, разнесенных в пространстве, управление которыми синхронизовано с передаваемыми кадрами, можно получить одну часть кадра на первом сандвиче, вторую — на втором и т. д.

5. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ С НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

Отсутствие центра симметрии является необходимым условием появления особых диэлектрических свойств материалов, а именно, пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрических и электретных свойств. Нецентросимметричность структуры образца обусловлена нецентросимметричностью расположения молекул, их фрагментов или атомов, которая в свою очередь может быть вызвана особенностями молекулярной структуры (стерические факторы, наличие диполей и т. д.), а также внешними воздействиями (механической деформацией, электрическим полем и т. п.). Указанные свойства проявляются не только в твердых кристаллических телах, но и в керамиках, застеклованных жидкостях, полимерах и жидких кристаллах.

Сегнетоэлектрики — вещества, обладающие в определенном интервале температур и давлений спонтанной (самопроизвольной) поляризацией P_s (т. е. дипольным моментом единицы объема), причем направление поляризации в сегнетоэлектрике может быть изменено с помощью внешнего электрического поля [73].

Более широким классом материалов являются пироэлектрики, обладающие поляризацией, направление которой не может быть изменено электрическим полем. При изменении температуры поляризация пироэлектрика меняется по величине, что приводит к появлению электрических зарядов на гранях образца.

Все сегнетоэлектрики и пироэлектрики являются **пьезоэлектриками** (но не наоборот), в которых деформация, вызванная внешним механическим напряжением, индуцирует электрический заряд.

В **электретах**, получаемых под действием внешних факторов (электрическое поле, свет, поляризация и т. д.), может сохраняться остаточная поляризация, обусловленная замораживанием ориентированных диполей или захватом разноименных зарядов [74]. Кроме того, сам электрет может создавать в некоторых случаях внешнее электрическое поле.

Диапазон применения особых диэлектрических свойств материалов весьма широк [73—76]. Пьезоэлектрические свойства используются в микрофонах, телефонах, гидрофонах, разнообразных сенсорных датчиках захватов роботов (аналогах человеческой кожи), пьезовентиляторах, элементах приливных электростанций и т. д. Пироэлектрические свойства используются в датчиках малых тепловых потоков, пировидиконах и других устройствах.

Весьма удобны для многих применений также полимерные соединения с нецентросимметричной структурой. Широко используются, например, пьезоэлектрические свойства ПВДФ и сополимеров на его основе [76].

В нецентросимметричных материалах могут наблюдаться также линейный электрооптический эффект (эффект Покельса) и нелинейный оптический эффект генерации второй гармоники, которые используются в электрооптических модуляторах, интегральной оптике, лазерной технике.

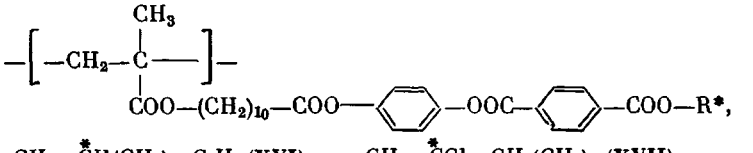
Пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрическими и нелинейными оптическими свойствами обладают и ЖК-полимеры.

5.1. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

На возможность реализации дипольного упорядочения и появления сегнетоэлектрических свойств в низкомолекулярных жидких кристаллах впервые было указано в работе [77]. Исходя из соображений симметрии, необходимыми условиями для проявления несобственных сегнетоэлектрических свойств жидкими кристаллами являются следующие: наличие слоевых структур, т. е. смектический тип упаковки; наклон директора по отношению к нормали к плоскости слоя; заторможенность вращения молекул вокруг длинной оси, что обеспечивается наличием хирального центра; существование диполя, «встроенного» перпендикулярно длинной оси молекулы.

Эти требования были успешно реализованы путем осуществления синтеза ряда низкомолекулярных ЖК-сегнетоэлектриков с максимальными значениями P_s, равными 10^{-4}—10^{-3} Кл/м^2. В настоящее время ЖК-материалы на основе таких соединений рассматриваются как потенциальные кандидаты для плоских телевизионных экранов и модуляторов с быстродействием микросекундного диапазона.

Указанный выше принцип получения ЖК-сегнетоэлектриков был впервые успешно применен в работах [78—80] для синтеза сегнетоэлектрических ЖК-полимеров, которые были получены за счет включения хиральных мезогенных фрагментов в состав боковых цепей гребнеобразных полимеров



где R*=—CH_2—C*H(CH_3)—C_2H_5 (XVI) и —CH_2—C*Cl(H)—$CH_2(CH_3)_2$ (XVII).

Оба полимера наряду с S_A-фазой образуют наклонную смектическую C^*-фазу, характеризующуюся наклоном мезогенных групп в слоях на некоторый угол β. Схема возникновения спонтанной поляризации в таких полимерах показана на рис. 19. Наличие хирального центра в наклонной фазе C^* приводит к асимметрии заторможенности вращения мезогенных групп вокруг их длинных осей. Следствием этого является появление упорядочения вдоль одной из коротких осей мезогенного фрагмента. И, наконец, поскольку мезоген имеет поперечный дипольный момент (показан на рис. 19 стрелкой), вследствие ориентационного упорядочения диполей в направлении, перпендикулярном слою, возникает спонтанная поляризация в слое. Каждый смектический слой подобен домену в твердом сегнетоэлектрике. При переходе от слоя к слою дипольный момент поворачи-

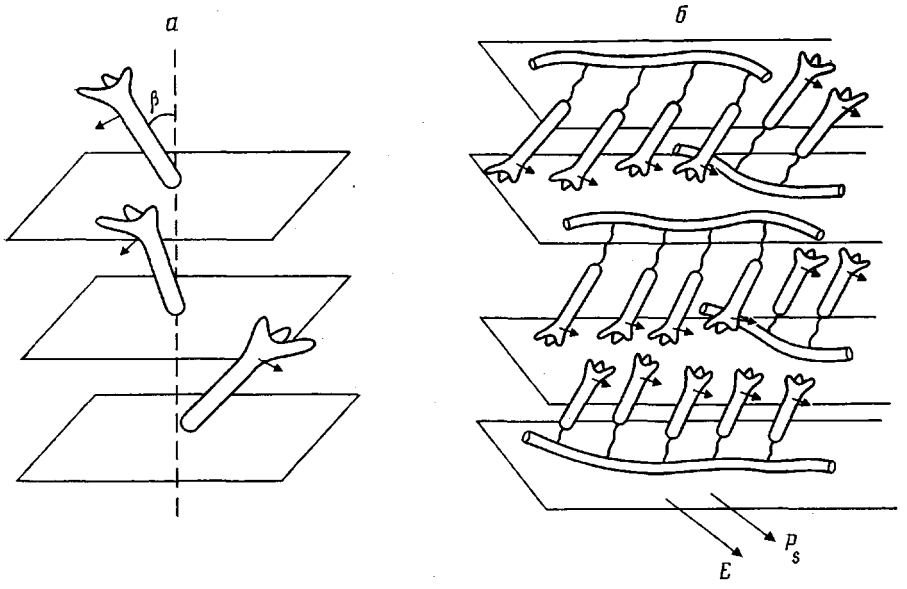
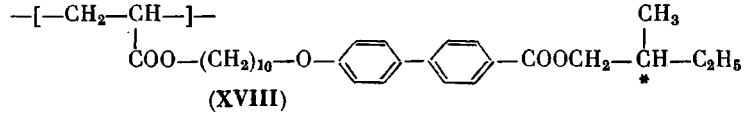


Рис. 19. Схематическое изображение ориентации изолированных мезогенных групп в смектических слоях полимерного ЖК-сегнетоэлектрика в отсутствие внешнего электрического поля (*а*) и схема ориентации боковых групп ЖК-полимера, показывающая возникновение спонтанной поляризации P_s под действием электрического поля E (концевые хиральные группы мезогенных фрагментов изображены в виде треножников; стрелка у мезогенного фрагмента соответствует направлению дипольного момента) (*б*)

вается, образуя в целом спиральную структуру (рис. 19, *а*). Но в целом все суммарные дипольные моменты скомпенсированы. Спонтанная поляризация во всем образце возникает при приложении электрического поля в направлении, перпендикулярном оси спирали, как это показано на **рис. 19, *б***.

На рис. 20 представлены температурные зависимости пирокоэффициента γ и спонтанной поляризации для полимеров XVI и XVII, которые в интервале температур 70—80° переходят из S_A в наклонную смектическую C^* фазу. Максимальные величины P_s и γ для полимера XVII составляют $P_s=3{,}3\cdot10^{-5}$ Кл/м^2 и $\gamma=11\cdot10^{-7}$ Кл/м^2·К, что близко к соответствующим значениям для низкомолекулярных ЖК-соединений. Близкие значения максимальных величин $P_s=3{,}0\cdot10^{-5}$ Кл/м^2 были получены в последующих работах японских ученых для акрилового полимера XVIII [81].



(XVIII)

Следует отметить наблюдаемые малые значения времени релаксации пироэлектрического отклика τ; так, например, для полимера XVIII $\tau=8$ мс при $\overline{M}_n=4{,}2\cdot10^4$.

По сравнению с ПВДФ и его сополимерами величина P_s для ЖК-полимеров значительно меньше, однако преимуществом ЖК-полимеров является легкость придания им сегнетоэлектрических свойств. Для этого достаточно нагреть полимер выше T_c и в течение нескольких секунд приложить поле порядка ~10 МВ/м и охладить полимер ниже T_c. Необходимая величина поля в данном случае значительно меньше, чем для ПВДФ. Причем полярная структура, пиро- и сегнетоэлектрические свойства долгое время сохраняются в полимере после его охлаждения ниже T_c.

5.2. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРЕТЫ

При наложении постоянного электрического поля на диэлектрическую среду в ней наводится поляризация, т. е. возникает дипольный момент единицы объема среды. Его величина

$$P=(\varepsilon-1)\varepsilon_0 E, \qquad (6)$$

где ε — диэлектрическая постоянная среды, $\varepsilon_0=8{,}85\cdot10^{-12}$ Ф/м, E — напряженность электрического поля.

Поляризация за счет смещения электронной подсистемы существует в любых диэлектриках. Величина ε при этом равна квадрату показателя преломления. При отключении поля поляризация исчезает за время порядка 10^{-12} с.

Рассмотрим теперь жидкость из дипольных молекул, которые способны ориентироваться в электрическом поле. Если до отключения поля

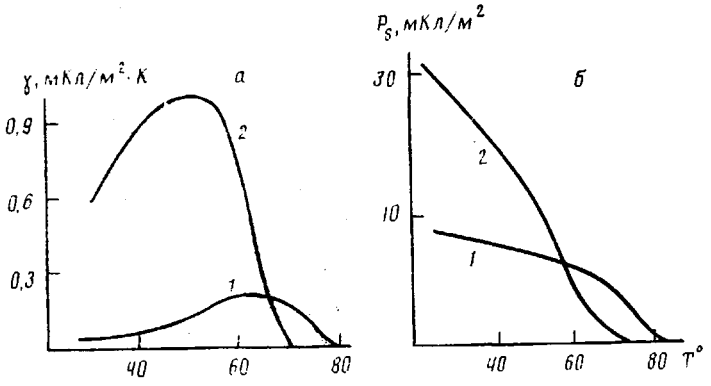


Рис. 20. Температурные зависимости пирокоэффициента γ (*а*) и спонтанной поляризации P_s (*б*) для полимера XVI (*1*) и XVII (*2*)

зафиксировать (заморозить) полученную поляризацию, то образец остается дипольно упорядоченным. Такая фиксация легко может быть осуществлена для ЖК-полимеров путем охлаждения их в постоянном электрическом поле. В работе [82] такая электризация позволила получить образцы с высокими значениями остаточной поляризации 10^{-4}—10^{-3} Кл/м², сравнимой с величиной поляризации в ПВДФ ($3\cdot10^{-2}$ Кл/м² [76]). Эксперименты были выполнены на образцах гребнеобразного ЖК-полиакрилата III со степенью полимеризации 10^2—10^3. Образцы очищали от электропроводящих примесей до значений удельной электропроводности по постоянному току до 10^{-9} Ом$^{-1}$/см, в противном случае дипольной ориентации препятствовали электрогидродинамические потоки. В работе японских исследователей [83], изучавших гребнеобразные ЖК-сополимеры полисилоксанового и полиметакрилового ряда, указанное препятствие устранялось использованием коротких импульсов с напряжением (40 В), при этом электрогидродинамические потоки не успевали развиться.

Оценки значения поляризации по формуле (6) при $\varepsilon=10$, $E=10^7$ В/м дают $P=10^{-3}$ Кл/м², что хорошо согласуется с величинами, полученными экспериментально. Столь высокие значения остаточной поляризации образцов обусловливают значительную величину пьезоэффекта в них, что неудивительно, так как величины пьезокоэффициентов пропорциональны поляризации [76, 84]. Тем не менее трудно надеяться на рекордные значения пьезокоэффициентов для ЖК-полимеров, поскольку в знаменатель выражения для пьезокоэффициентов входит объем, приходящийся на одно мономерное звено. В ЖК-полимерах этот объем достаточно большой, так как в состав звена входят атомные группировки, обеспечивающие жидкокристаллическую упорядоченность, но дающий малый вклад в величину дипольного момента. В то же время в таких полимерах, как ПВДФ и его сополимеры, мономерное звено очень мало. Поэтому поляри-

зация (электритирование) ПВДФ обеспечивает высокие значения остаточной поляризации ($3 \cdot 10^{-2}$ Кл/м^2) [76], несмотря на отсутствие ЖК-свойств этого полимера.

Выше обсуждались гомогенные нецентросимметричные структуры. В то же время в работе [85] отмечалась интересная теоретическая возможность реализации электрически поляризованных гетероструктур. Речь идет о зернах пьезокерамики, диспергированных в ЖК-полимере. За счет баланса диэлектрического и упругого моментов сил в такой структуре должна появляться электрическая поляризация. Однако помимо теоретического предсказания какие-либо экспериментальные исследования в этом направлении отсутствуют.

5.3. НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИКА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В последние годы значительное внимание исследователей привлекают проблемы, связанные с изучением оптической нелинейности как в низкомолекулярных [86], так и в полимерных жидких кристаллах [87]. Авторы ряда работ [86—88] отмечают, что коммерческий интерес к материалам, обладающим нелинейными оптическими свойствами, объясняется развитием работ в области волоконной и интегральной оптики, лазерной техники (генерация гармоник лазерного излучения, параметрическое усиление, смешение и преобразование частот оптических сигналов).

Нелинейная оптика обычно вводит в рассмотрение нелинейные восприимчивости χ^n, являющиеся тензорными коэффициентами в разложении по полю линейной $P_л$ и нелинейной $P_{нл}$ наведенной поляризации среды P

$$P=P_л+P_{нл}=\varkappa E+\chi^2 EE+\chi^3 EEE+\chi^4 EEEE+\ldots \qquad (7)$$

Исследование нелинейных восприимчивостей χ^n дает гораздо более глубокую информацию о веществе, чем исследование линейной восприимчивости $\varkappa$. Физические причины, приводящие к появлению нелинейных оптических свойств, связаны как с поведением «оптических электронов» в сильном поле световой волны, так и с взаимодействием света с акустическими и оптическими фононами, спиновыми волнами, плазменными колебаниями и т. п. Одной из важных особенностей нелинейной среды является генерация в ней колебаний с новыми частотами (генерация гармоник).

Когда на границу некоторой среды падает свет, то в среде кроме световой волны с частотой, равной частоте падающего света, могут возбуждаться и распространяться также световые волны с кратными частотами (вторая, третья и т. д. гармоники). Их интенсивности становятся заметными лишь при достаточно большой интенсивности падающего света и выполнении условий фазового синхронизма [86]. Кроме того, вторая и другие четные гармоники генерируются лишь в нецентросимметричных средах. Наконец, интенсивность высших гармоник напрямую зависит от величин гиперполяризуемостей среды, которые представляют собой коэффициенты разложения по полю наведенного полем световой волны дипольного момента молекулы

$$\mu=\alpha E+\beta EE+\gamma EEE+\ldots, \qquad (8)$$

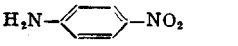
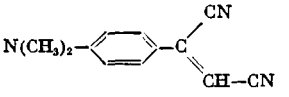
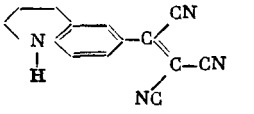
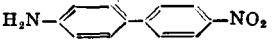
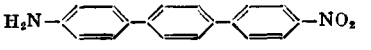
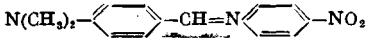
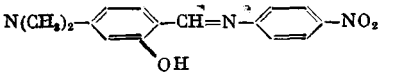
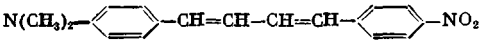
где α — поляризуемость молекулы, β, γ — гиперполяризуемости второго и третьего порядка соответственно.

Величины гиперполяризуемостей определяются степенью «мягкости» электронной подсистемы молекул среды. Помимо генерации высших гармоник в среде могут существовать и другие нелинейные эффекты (самофокусировка, просветление и т. д.).

Ориентационная упорядоченность, присущая ЖК-средам, увеличивает существенно эффективность преобразования в высшие гармоники. Причина увеличения заключается, по-видимому, в том, что при ориентации поглощение падающего линейно поляризованного лазерного луча в пере-

Таблица 3

Гиперполяризуемости второго порядка некоторых органических соединений с центросимметричным и нецентросимметричным строением молекул [89]

Соединение, №	Строение молекулы	$\beta \cdot 10^{-30}$, ед. СГСЭ
1		5,7
2		21,4
3		41,8
4		20,1
5		50,7
6		23,4
7		61,6
8		111,2

счете на один хромофор значительно возрастает. Величины истинных гиперполяризуемостей молекул жидких кристаллов также высокие, так как этому способствуют присущие ЖК-состоянию вытянутость (анизометричность) молекулы, ее планарность, наличие цепи сопряжения вдоль длинной оси молекулы [89] и асимметрия электронного распределения [90].

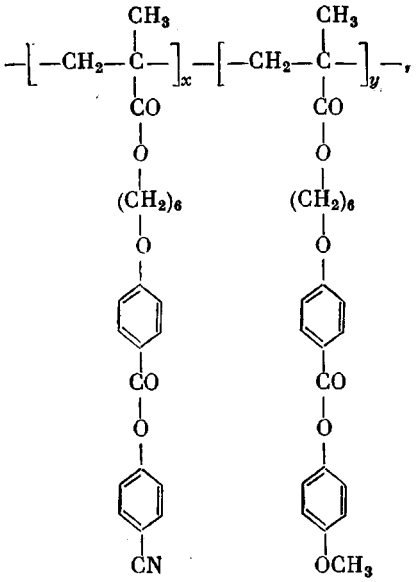
Примеры органических соединений различного строения, в которых указанные факторы влияют на величину гиперполяризуемости второго порядка, представлены в табл. 3 [89]. Как видно, первое соединение *p*-нитроанилин имеет малое значение $\beta=5{,}7$. Замена нитрогруппы на более эффективный акцептор увеличивает β до $21{,}4 \cdot 10^{30}$ ед. СГСЭ (табл. 3, соединение 2). Однако эффективный донор — диметиламиногруппа в этом соединении не полностью компланарна с плоскостью кольца. Введение второго циклического фрагмента способствует компланарности, что приводит к значительному увеличению β.

Эффект увеличения длины цепи сопряжения виден при сравнении соединений 1, 4 и 5 — наблюдается десятикратное увеличение β по сравнению с исходным соединением I. Нарушение компланарности, обусловленное азометиновой группой (соединение 6), «исправлено» в соединении 7 за счет введения гидроксильной группы, индуцирующей образование внутримолекулярной водородной связи. Комбинация трех эффектов (большая длина цепи сопряжения, планарность молекулы, эффективные донор и акцептор) реализована в соединении 8, в котором β в 20 раз больше, чем в соединении 1.

Интерес к нелинейным оптическим свойствам полимерных ЖК-сред обусловлен сравнительной легкостью введения в состав макромолекул фрагментов с высокими гиперполяризуемостями, способностью этих сред фиксировать при стекловании структуру, заданную внешними воздействиями и конструктивными удобствами полимерных пленок.

Так, для создания нецентросимметричности среды, необходимой для генерации второй гармоники, в ряде работ [91, 92] тонкие слои ЖК-полимеров в мезофазе подвергали воздействию постоянного электрическо-

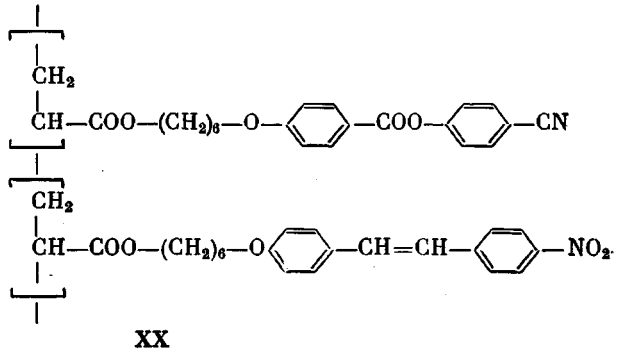
го поля. Затем без отключения поля слой застекловывали за счет понижения температуры, и поле отключали. Такое «электритирование» слоя ЖК-полимера позволяло реализовать как ориентационную, так и дипольную упорядоченность слоя. В работе [92] использовали ЖК-сополимер



XIX

(где $x=y=0{,}5$) с добавкой 4-диметиламино-4-нитростильбена (ДН), молекулы которого обладают экстремально большой квадратичной гиперполяризуемостью ($450\cdot10^{-30}$ ед. СГСЕ). Эффективность преобразования во вторую гармонику для этого сополимера увеличилась в 100 раз по сравнению с ПММА, содержащим ту же добавку [92].

Почти шестикратное увеличение коэффициента генерации второй гармоники по сравнению с неорганическим кристаллом ниобата лития отмечено в работе [93] для гребнеобразного ЖК-сополимера, содержащего боковые нитростильбеновые группы ($T_c=33°$), при воздействии электрического поля $E=2\cdot10^6$ В/м.



XX

Введение химически связанных молекул «допантов» в состав ЖК-полимеров безусловно представляется более предпочтительным перед механическим допированием в связи с плохим совмещением ЖК-полимеров с низкомолекулярными добавками. Такие нелинейно-оптические ЖК-полимеры особенно привлекают в последнее время внимание физиков в связи с более легкой возможностью получения больших по размеру полимерных пленок, удобством получения покрытий на различных подложках, что выгодно отличает ЖК-полимеры от низкомолекулярных неорганических кристаллов. По-видимому, именно этим объясняется огромный интерес, проявляемый в настоящее время к синтезу ЖК-полимеров,

содержащих разнообразные химические фрагменты, моделирующие строение молекул органических соединений, обладающих нелинейно-оптическими свойствами [87, 90, 93].

6. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ

Существенное улучшение параметров материалов, а также придание им новых свойств часто происходит при создании композиционных материалов, к числу которых относятся, например, металлокерамики, наполненные полимеры, углепластики и другие материалы. Размеры гомогенных областей в таких гетероструктурах могут меняться от молекулярных величин до характерных размеров образца.

Ниже рассмотрены композиты, представляющие собой гетерогенные системы полимерная пленка — низкомолекулярный жидкий кристалл. Эти материалы соединяют конструкционные удобства полимерной пленки и способность низкомолекулярного жидкого кристалла менять оптические свойства при внешних воздействиях.

6.1. ТЕРМОИНДИКАТОРНЫЕ ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ

Подбором состава смесевого низкомолекулярного материала с холестерической структурой можно сделать шаг спирали и соответственно длину волны селективного отражения $\lambda_{макс}$ (цвет) планарной текстуры чувствительными к температуре. Необходимым условием зависимости цвета от температуры является существование смектической *A*-фазы в материале (обычно при температурах ниже температур существования холестерической мезофазы). Визуальные наблюдения, фотографирование или киносъемка такой термочувствительной пленки, нанесенной на исследуемую поверхность, позволяют по цвету пленки определять распределение температуры по поверхности во времени. Такой сравнительно простой метод термоиндикации позволяет в ряде случаев отказаться от применения дорогостоящих тепловизоров. Этим методом можно зарегистрировать изменение температуры на 0,1...10° с пространственным разрешением порядка толщины пленки (5...100 мкм) и характерными временами 10...100 мс, определяемыми тепловыми постоянными пленки. Такой метод термоиндикации нашел применение в медицине, неразрушающем контроле, при исследовании тепловых полей и СВЧ-излучений.

Холестерический материал может быть нанесен на исследуемую поверхность в виде жидкой пленки кисточкой, пульверизатором из раствора или другими способами. Светлые поверхности предварительно чернятся для лучшего выявления цветовой гаммы.

Однако использование холестерического материала в виде жидкой пленки обладает рядом недостатков: на пленку оседает пыль, холестерический слой быстро деградирует за счет окисления при контакте с кислородом воздуха, невозможно повторное использование жидкой пленки и т. д. Отмеченные недостатки устраняются при использовании холестерических материалов, закапсулированных в гибкой полимерной пленке толщиной от 50 до 200 мкм.

В качестве полимерной матрицы предложено использовать такие полимеры, как ПВС, полиуретаны, ряд полимеров и сополимеров виниловых эфиров и акрилатов и т. д. Для создания композиционных структур применяются методы микрокапсулирования и псевдокапсулирования [94]. Для повышения коэффициента отражения полученные пленки могут подвергаться одноосной или двуосной вытяжке. По сравнению с жидкими пленками холестериков с планарной текстурой полимерные пленки обладают меньшим коэффициентом селективного отражения, однако зависимость цвета от угла наблюдения у них существенно менее выражена.

Применение полимерных пленок позволило разработать комнатные термометры и медицинские термометры для экспресс-анализа на повышенную температуру. «Кольца настроения», кулоны, браслеты, индикато-

ры полей мощных СВЧ-излучений и ИК-лазеров, индикаторы на замороженных продуктах — вот далеко не полный перечень изделий, где термочувствительные пленки являются основным элементом.

В патентах и статьях приводится множество рецептур смесей эфиров холестерина с антиоксидантами и стабилизаторами, шаг спирали которых лежит в видимой области спектра и зависит от температуры [95].

Использование пленок с закапсулированными в них эфирами холестерина хотя и повышает существенно (до 1 года) срок службы термоиндикаторов, все же не решает полностью проблему получения стабильных во времени, а тем более метрологических средств измерения температуры. Дальнейший прогресс в этой области связан, по-видимому, с заменой эфиров холестерина на так называемые хиральные нематики, или смеси нематиков с оптически активными добавками. Подобные стабильные во времени составы и капсулированные пленки на их основе разработаны фирмой BDH (Великобритания) и рядом других зарубежных компаний. Трудно, конечно, ожидать метрологической точности от термоиндикаторных ЖК-пленок и замену ими полностью тепловизионных средств, однако среди термоиндикаторных материалов холестерические пленки безусловно играют существенную роль.

6.2. ДИСПЕРСИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НЕМАТИКОВ В ПОЛИМЕРАХ

Электрооптические эффекты в низкомолекулярных жидких кристаллах используются во многих устройствах отображения и обработки информации [29]. В основе большинства этих явлений лежит изменение двулучепреломления или оптической активности слоя жидкого кристалла. В частности, такими эффектами являются классический твист-эффект [29], супертвистовые эффекты [70, 71] и электрооптические эффекты в сегнетоэлектрических хиральных смектиках C^*. Изменение интенсивности проходящего света при этом наблюдается лишь при расположении ЖК-слоя между поляроидами.

Наряду с указанными фазовыми электрооптическими эффектами в жидких кристаллах известны эффекты управляемого светорассеяния, не требующие для визуализации поляроидов. К таким эффектам можно отнести динамическое рассеяние света (**ДРС**), переход холестерик — нематик, термо- и электрически индуцируемые переходы в смектике A. В последние годы управляемое светорассеяние реализовано в дисперсиях низкомолекулярных нематиков[9], помещенных в полимерную матрицу [96—100].

Суть электрооптического эффекта в диспергированных в полимерах нематиках заключается в следующем. В полимерной пленке толщиной от 20 до 100 мкм в виде микрокапель размером 0,1—5 мкм находится низкомолекулярный нематик (рис. 21, *а*). В отсутствие электрического поля такая пленка с гетерогенной структурой сильно рассеивает проходящий свет.

Светорассеяние обусловлено как скачками показателя преломления на граничных поверхностях капель, так и немонокристалличностью жидкого кристалла внутри микрокапель. При наложении электрического поля перпендикулярно плоскости полимерной пленки молекулы нематика выстраиваются параллельно полю за счет положительной диэлектрической анизотропии применяемого нематика. Светорассеяние пленки при этом резко уменьшается (в $10—10^4$ раз в зависимости от апертурного угла наблюдения), поскольку отсутствуют скачки показателя преломления на границах микрокапель (показатель преломления обыкновенного луча нематика n_o подбирается равным показателю преломления полимера ($n_{пол}$), и молекулы нематика ориентируются внутри микрокапель, образуя «жидкий монокристалл». Таким образом, в результате воздейст-

[9] В зарубежных статьях для описания этих систем используются аббревиатуры NCAP (Nematic Curvilinear Aligned Phase [96]) и PDLC (Polymer-Dispersed Liquid Crystals [97]).

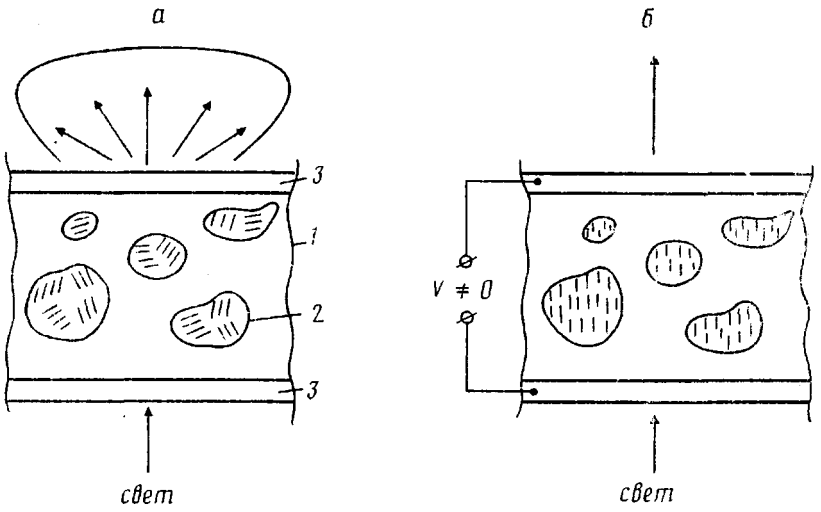


Рис. 21. Схематическое изображение ориентации мезогенных групп в каплях нематического жидкого кристалла, диспергированного в полимерной матрице до (*а*) и после приложения электрического поля (*б*): *1* – полимерная пленка, *2* – низкомолекулярный нематик, *3* – прозрачные электроды

вия поля пленка полимера становится практически прозрачной ($n_o = n_{пол}$) (электрическое поле обычно прикладывается к пленке с помощью прозрачных электродов, нанесенных на обе стороны пленки).

Характерные величины управляющих напряжений[10] обычно лежат в интервале 20–100 В, время релаксации может достигать 1 мс. Существенно важным фактором является возможность реализации шкалы серости, т. е. плавного уменьшения светорассеяния (соответственно увеличения светопропускания) за счет увеличения напряжения. Практическими достоинствами рассмотренного эффекта в диспергированных в полимерах нематиках являются: отсутствие поляроидов и стеклянных пластин (следовательно, широкие углы обзора и малый вес), возможность получения гибких и неплоских поверхностей размером более 1 м^2, малые времена срабатывания (мс), низкая потребляемая мощность (мВт/см^2). Области применения таких пленок могут быть весьма широки: электрически управляемые шторы, быстродействующие оптические аттенюаторы, информационные табло больших размеров, например управляемые дорожные знаки, индикаторы бензоколонок, табло на вокзалах и в аэропортах и т. д. Важное преимущество пленок – достаточно широкий интервал рабочих температур (−30° ... +85°).

Выпуск полимерных пленок с диспергированными в полимерах нематиками освоен рядом зарубежных фирм («Taliq», «General Motors»), хотя объемы их производства пока не указываются.

Для получения таких пленок применяется несколько технологических приемов.

Согласно одному из них используется эмульгирование низкомолекулярного нематика в растворе полимера, например в водном растворе ПВС. Эмульсия выливается в виде жидкой пленки, растворитель удаляется, полученная полимерная пленка закатывается между двумя гидрофобными полимерными пленками, с внутренней стороны которых нанесены прозрачные электроды. Полученный таким образом триплекс обладает хорошими эксплуатационными характеристиками.

Возможно также растворение низкомолекулярного нематика и полимера в едином растворителе с последующим выпариванием последнего и образованием полимерной пленки, внутри которой диспергирован нематик.

[10] Так, согласно работе [101] уменьшение размеров микрокапель от 6 до 2 мкм увеличивает управляющее напряжение от 5–8 до 20–25 В.

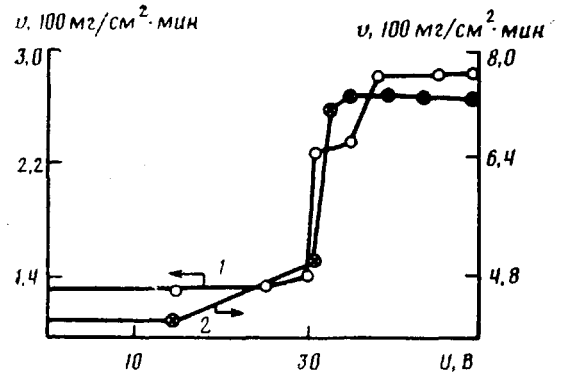


Рис. 22

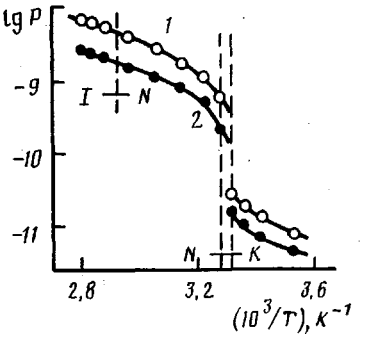


Рис. 23

Рис. 22. Зависимость скорости потока v метиленового синего (*1*) и фталилового спирта (*2*), проходящих через ЖК-мембрану из поли-γ-бензил-*L*-глутамата, от электрического напряжения на мембране [102]

Рис. 23. Зависимость логарифма коэффициента проницаемости P по отношению к кислороду (*1*) и азоту (*2*) для мембраны, состоящей из 44% ПВХ и 60% ЭББА [103]

Полимерные капсулированные пленки могут быть получены также путем фотополимеризации смесей мономеров с низкомолекулярными нематиками [102].

7. МЕМБРАНЫ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Одно из практически важных направлений в использовании лиотропных ЖК-систем и композиций полимеров с низкомолекулярными жидкими кристаллами связано с созданием разделительных мембран с контролируемой проницаемостью.

В работе [103] описано использование способности холестерической мезофазы поли-γ-бензил-*L*-глутамата (**ПБГ**) ориентироваться в электрическом поле с образованием нематической фазы для регулирования проницаемости мембраны, получаемой на основе этого полимера. В качестве рабочего вещества использовали 23%-ный раствор ПБГ в дихлорэтане. ЖК-раствор толщиной 1 мм помещали между двумя микропористыми электродами, на которые подавали электрическое напряжение. В направлении поля измеряли прохождение потока органических соединений — фталилового спирта и метиленового синего. Как видно на рис. 22, при напряжении U=30 В наблюдается резкое возрастание проницаемости. Именно при этом значении U осуществляется структурный переход холестерик — нематик.

Создание мембран на основе таких систем представляет значительный интерес с точки зрения получения особых ЖК-затворов, позволяющих осуществлять и регулировать направленный транспорт соединений с помощью включения и выключения внешнего электрического поля.

Большие возможности для получения мембран открываются при использовании композиций полимеров с ЖК-соединениями. Это было наглядно продемонстрировано в работе японских исследователей на примере изучения смесей ПВХ с N-(4-этоксибензилиден)-4′-бутиланилином (**ЭББА**), используемых в качестве газоразделительных мембран [104]. На рис. 23 показана зависимость газопроницаемости по отношению к кислороду P_{O_2} и азоту для мембраны, состоящей из ПВХ и ЭББА. Проницаемость мембран по отношению к кислороду P_{O_2} и азоту P_{N_2}, которая возрастает в 20—30 раз вблизи температуры перехода кристалл — нематическая фаза. Значение P_{O_2} при этом достигает 10^{-9} см^2·с$^{-1}$ (см рт. ст.)$^{-1}$, а фактор разделения также достаточно высок P_{O_2}/P_{N_2}=2—3.

Фотоконтролируемый активный транспорт катионов калия через тройные композиционные тонкие пленки ПВХ — жидкий кристалл — фоточув-

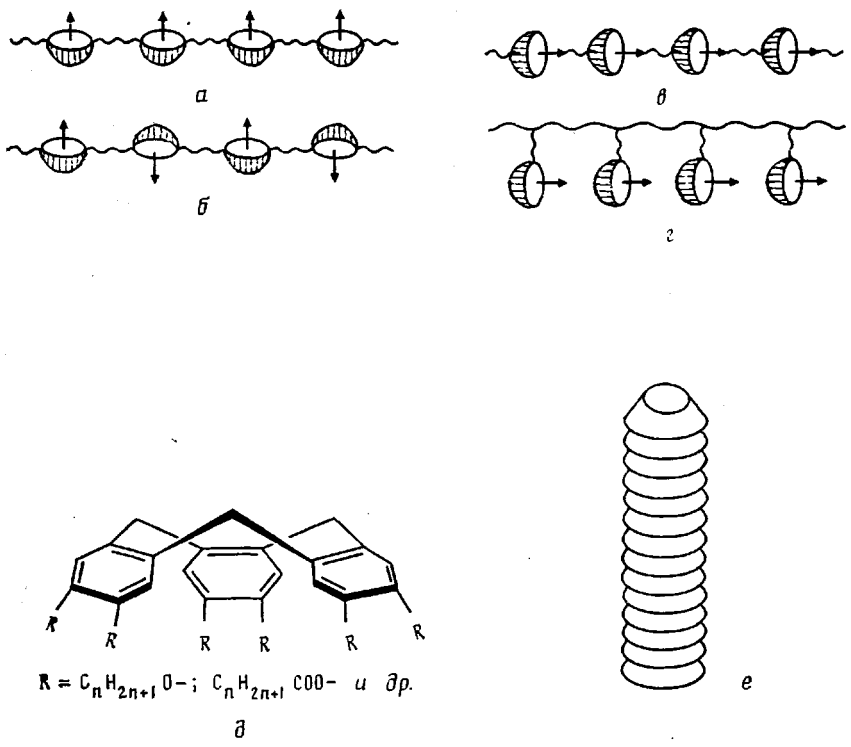


Рис. 24. Схематическое изображение линейных (*а—в*) и гребнеобразных (*г*) макромолекул; структурная формула «чашкообразной» молекулы (*д*) и схема их упаковки (*е*)

ствительный краун-эфир исследовался в работе [105]. Авторы обнаружили, что при температуре выше перехода кристалл — жидкий кристалл скорость транспорта ионов калия более чем в 20 раз превышает скорость транспорта ниже ЖК-перехода.

Несомненно, что рассмотренные примеры служат хорошей иллюстрацией новых подходов, основанных на использовании управляемых коэффициентов диффузии пенетрантов в ЖК-матрице для конструирования новых типов мембран.

8. ПРОЧИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотренные аспекты возможного практического применения ЖК-полимеров касались в основном наиболее подробно изученных полимерных систем в наиболее явно на сегодняшний день видимых направлениях их использования. В то же время в области исследования ЖК-полимеров постоянно появляются новые работы, результаты которых непосредственно не связаны с их применением, однако обнаруживаемые новые особенности их поведения, несомненно, могут представлять практический интерес. Перечислим их очень коротко.

А. **ЖК-эластомеры.** В основе возможности практического использования ЖК-эластомеров лежит сочетание способности полимера к большим обратимым деформациям (сотни процентов) с их достаточно высокими значениями оптической анизотропии, достигаемыми при их ориентации в механическом поле [19, 20]. Такие эластомеры могут быть использованы в качестве материалов различных сенсорных устройств с помехозащищенным оптическим выходом, в которых механический сигнал (деформация, давление, звуковое воздействие) будет преобразовываться в оптический сигнал (двулучепреломление) непосредственно, минуя электрическую форму сигнала. Такие устройства будут помехозащитными от внешних электромагнитных воздействий и могут быть сопряжены с оптическими вычислительными машинами.

Кроме того, обнаруженная недавно в работе [106] способность ЖК-образцов сшитых гребнеобразных полимеров анизотропно менять свою форму при наложении электрического поля (за счет деформации сетки

при ориентации мезогенных групп) также указывает на потенциальную возможность их использования в качестве сенсорных датчиков.

Б. **Металлсодержащие ЖК-полимеры.** Сравнительно недавно синтезированные линейные металлсодержащие (медь) ЖК-полимеры [107] привлекают внимание возможностью создания электропроводящих систем с анизотропной проводимостью. Реальность их создания основана на получении гребнеобразных ЖК-полимеров смектического типа с высокой анизотропией теплопроводности; оценки термического коэффициента линейного расширения в направлениях, параллельно и перпендикулярно смектическим слоям составляли $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ град$^{-1}$ и 0 соответственно [108].

В. **Сверхпроводящие ЖК-полимеры.** Принцип создания полимерных ЖК-сверхпроводников описан в работах Луй Лама [109, 110], который предложил включать «чашеобразные» мезогенные группы в состав линейных и гребнеобразных макромолекул, как это показано на рис. 24. Поскольку чашеобразные фрагменты представляют собой макроциклы, в них легко могут быть включены атомы различных переходных металлов. Упаковка таких «пустых» чаш с расположенными в центре атомами металла будет приводить к формированию колончатых фаз, содержащих атомы металла в центре таких колонок, при этом орбитали атомов переходных металлов могут перекрываться, что, по мнению автора, должно приводить к появлению сверхпроводимости [110]. Кроме того, при наличии высокополярных групп в составе линейных и гребнеобразных чашеобразных макромолекул (направление диполей показано стрелками на рис. 24) возможно проявление как сегнетоэлектрических (*а*), так и антисегнетоэлектрических свойств (*б*).

Среди иных возможных применений ЖК-полимеров отметим также их использование в качестве ориентантов для дисплеев на основе низкомолекулярных жидких кристаллов [111], использование в качестве оболочек для световодов [112], получение мезоморфных гребнеобразных полисилоксанов для аналитического применения в ГЖХ [113] и т. д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные работы, касающиеся применения ЖК-полимеров, наглядно показывают перспективность их практического использования. При этом следует особо отметить, что наиболее разработанными на сегодня являются, по-видимому, три направления — создание полимерных холестериков для получения пассивных оптических элементов; разработка устройств для записи хранения и отображения информации; использование ЖК-полимеров в качестве нелинейных оптических сред. Эти направления на сегодня наиболее продвинуты в плане их технического решения, остальные, часто не менее привлекательные в практическом плане, еще ждут своего разрешения.

К сожалению, трудности получения ЖК-полимеров функционального назначения, включающие, как правило, многоступенчатые химические реакции, значительно ограничивает количества синтезированных соединений. И, несмотря на то, что в настоящее время практически любую мезогенную группу можно присоединить к полимерной цепи, число тщательно охарактеризованных и детально исследованных ЖК-полимеров исчисляется единицами, в то время как общее количество синтезированных термотропных ЖК-систем, вероятно, приближается к тысяче.

Настоящий этап исследования ЖК-полимеров должен быть в существенной степени направлен на изучение физических характеристик ЖК-полимеров, выявление особенностей их свойств, определяющих их привлекательность для практического применения. Хотелось бы надеяться, что в этой области физикохимии ЖК-полимеров не повторится ситуация, подобная той, которая была характерна для низкомолекулярных жидких кристаллов. Открытые более 100 лет назад, как некий научный курьез, они были забыты на десятки лет, и только в 70-е годы нашего века испытали как бы второе рождение, когда четко определились области их практического использования. Несомненно, что дальнейшие научные и парал-

лельно проводимые прикладные исследования полимерных ЖК-систем приведут не только к расширению наших представлений вообще о ЖК-соединениях, но и к созданию качественно новых полимерных материалов функционального назначения.

Список литературы

1. *Шибаев В. П., Платэ Н. А.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 923.
2. *Папков С. П., Куличихин В. Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., 1977. 240 с.
3. *Платэ Н. А., Шибаев В. П.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. 303 с; *Platé N. A., Shibaev V. P.* Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals. N. Y.; L., 1987. 415 p.
4. Mesomorphic Order in Polymers/Ed. by Blumstein A. ACS Symp. Ser. n. 74. Washington, 1978. 264 p.
5. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М., 1981. 352 с.
6. *Америк Ю. Б., Кренцель Б. А.* Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М., 1981. 288 с.
7. Polymeric Liquid Crystals/Ed. by Blumstein A. N. Y.; L., 1985. 457 p.
8. Liquid Crystal Polymers I, II, III. Advances in Polymer Science/Ed. by Gordon M., Platé N. A. Berlin, 1984.
9. Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. 415 с.
10. Side-chain Liquid Crystal Polymers/Ed. by McArdle C. Glasgow; London, 1989. 448 p.
11. *Платэ Н. А.* // Физическая химия (современные проблемы)/Под ред. Колотыркина Я. М. М., 1986. С. 6.
12. *Шибаев В. П.* // Хим. волокна. 1987. № 3. С. 4.
13. *Onzager L.* // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1949. V. 5. P. 627.
14. *Flory P.* // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. № 1. P. 73.
15. *Robinson C.* // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 52. P. 571; Tetrahedron. 1961. V. 13. P. 219.
16. *Цветков В. Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 1279 с.
17. *Шибаев В. П.* // Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 190.
18. *Rosta L.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 127. P. 127.
19. *Finkelmann H., Rehage G.* // Advances in Polymer Science. 1984. V. 60/61. P. 99.
20. *Gleim W., Finkelmann H.* // Side Chain Liquid Crystal Polymers/Ed. by McArdle C. Glasgow; London, 1989. P. 287.
21. *Shannon P.* // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1873.
22. *Тальрозе Р. В., Платэ Н. А.* // Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 296.
23. *Беляев С. В., Зверкова Т. И., Панарин Ю. П., Костромин С. Г., Шибаев В. П.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 789.
24. *Тальрозе Р. В., Вальдерама Э. Р., Шибаев В. П., Платэ Н. А.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 1. С. 162.
25. *Finkelmann H., Benthack H., Rehage G.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 80. № 1. P. 163.
26. *Ringsdorf H., Schmidt S.* // Liquid Cryst. 1986. V. 1. № 3. P. 319.
27. *Volino F., Martins A.* // J. Phys. Letters. 1981. V. 42. L-305.
28. *Ringsdorf H., Schmidt H.* // Makromolek. Chem. 1984. B. 185. S. 1327.
29. *Блинов Л. М.* Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М., 1978. 384 с.
30. *Беляков В. А., Сонин А. С.* Оптика холестерических жидких кристаллов. М., 1982. 360 с.
31. *Shibaev V. P., Freidzon Ya. S.* // Side Chain Liquid Crystal Polymers/Ed. by McArdl C. Glasgow; London, 1989. P. 260.
32. Пат. 3711181 США. 1973.
33. Пат. 3679290 США. 1972.
34. Пат. 4073571 США. 1978.
35. *Jacobs S.* // SPIE. Polarizers and Applications. 1981. V. 307. P. 98.
36. *Buzak T.* // SID 85. Digest. 1985. P. 345.
37. *Цветков В. А.* Зарубежная радиоэлектроника. 1983. Т. 2. № 1. С. 28.
38. *Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П.* // Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 245.
39. *Uematsu I., Uematsu Y.* // Advances Polymer Sci. 1984. V. 59. P. 37.
40. *Шибаев В. П., Екаева И. В.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2681.
41. *Куличихин В. Г., Голова Л. К.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
42. *Ishihara S., Yokotani F., Matsuo Y., Morimoto K.* // Polymer. 1988. V. 29. P. 2141.
43. *Tsutsui T., Tanaka R.* // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1980. V. 18. № 1. P. 17; Polymer. 1981. V. 21. № 1. P. 117.
44. *Bouligand Y.* // Liquid Crystalline Order in Polymers. New York: San Francisco; London, 1978. P. 262.
45. *Freidzon Ya. S., Boiko N. I., Shibaev V. P., Plate N. A.* // Europ. Polymer J. 1986. V. 22. № 1. P. 13.
46. *Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2467.

47. *Plate N. A., Talroze R. V., Shibaev V. P.* // Polymer Yearbook/Ed. by Pethrick R. L., 1986. P. 195.
48. *Plate N. A., Talroze R. V., Shibaev V. P.* // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1987. V. 12. P. 203.
49. *Haase W.* // Side Chain Liquid Crystal Polymers/Ed. by McArdle C. Glasgow; London, 1989. P. 309.
50. *Иванов С. А., Яковлев И. А., Ветров В. Ю., Костромин С. Г., Шибаев В. П.* // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. № 22. С. 1349.
51. *Shibaev V. P., Kostromin S. G., Plate N. A., Ivanov S. A., Vetrov V. Yu., Yakovlev J. A.* // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 12. P. 364.
52. *Shibaev V. P.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1988. V. 155. P. 189.
53. *Костромин С. Г., Медике А.* // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Т. 3. Черкигов, 1988. С. 383.
54. *Coles H.* // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1985. V. 79. P. 201.
55. *McArdle C., Clark M., Haws C.* Eurodisplay-87. 1987. P. 160.
56. *McArdle C., Clark M., Haws C., Wiltshire M., Parker A., Nestor G., Gray G., Lacey D., Toune K.* // Liquid Cryst. 1987. V. 2. № 3. P. 573.
57. *McArdle C.* // Side Chain Liquid Crystal Polymers/Ed. by McArdle C. Glasgow; London, 1989. P. 357.
58. *Ueno T., Nakamura T., Tani C.* // Proc. Japan Display'86. 1986. P. 290.
59. *Nakamura T., Ueno T., Tani C.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1989. V. 169. P. 167.
60. *Eich M., Wendorff J., Reck B., Ringsdorf H.* // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1987. B. 8. № 1. S. 59.
61. *Eich M., Wendorff J.* // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1987. B. 8. S. 467.
62. *Wendorff J., Eich M.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1989. V. 169. P. 133.
63. *Шибаев В. П., Яковлев И. В., Костромин С. Г., Иванов С. А., Зверкова Т. И.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1552.
64. *Ortler R., Bräuchle Ch., Miller A.* Riepl. Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1989. B. 10. № 2. S. 189.
65. *Carbera I., Krongauz V.* // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 2713.
66. *Creed D., Griffin A., Gross J., Hoyle C., Venkataram K.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1988. V. 155. P. 57.
67. *Mestesdorf C., Ringsdorf J., Stumpe J.* Freiburg Kollokvium. Abstrs. 1987. P. 18.
68. *Hopwood A., Coles H.* // Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 1312.
69. *Schadt M., Petrizilka M., Gerber P., Villiger A.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 122. P. 241.
70. *Schefer T., Nehring J.* // J. Appl. Phys. Letters. 1984. V. 45. P. 1021.
71. *Schadt M., Leenhouts E.* // J. Appl. Phys. Letters. 1987. V. 50. P. 236.
72. *Makow D.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1983. V. 99. P. 117.
73. *Струков Б. А., Леванюк А. П.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М., 1983. 240 с.
74. Электреты/Под ред. Сесслера Г. М., 1983.
75. *Барфут Дж., Тейлор Дж.* Полярные диэлектрики и их применение. М., 1981. 526 с.
76. *Лущейкин Г. А.* Полимерные электреты. М., 1984. 183 с.
77. *Meyer R., Liebert L., Strzelecki L., Keller P.* // J. Phys. Letters. 1975. V. 36. L-69.
78. *Shibaev V. P., Kozlovsky M. V., Beresnev V. A., Blinov L. M., Plate N. A.* // Polymer Bull. 1984. B. 12. № 4. S. 299.
79. *Козловский М. В., Береснев Л. А., Кононов С. Г., Блинов Л. М., Шибаев В. П.* Физика твердого тела. 1987. Т. 29. № 1. С. 98.
80. *Шибаев В. П., Козловский М. В., Платэ Н. А., Береснев Л. А., Блинов Л. М.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1470.
81. *Uchida S., Morita K., Miyoshi K., Hashimoto K., Kawasaki K.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1988. V. 155. P. 93.
82. *Беляев С. В., Калиниченко В. Н., Зверкова Т. И., Костромин С. Г., Кабалина Г. А., Терехова Н. Б., Шибаев В. П.* // Тез. докл. II Всесоюз. симп. «Жидкокристаллические полимеры». Черноголовка, 1986. С. 29.
83. *Sato K., Otsuka K., Matsumoto M.* // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1988. B. 9. S. 631.
84. *Беляев С. В., Плешков Г. М., Польских Э. Д., Мыдгин Е. А., Чаянов Б. А.* // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов». М., 1981. С. 89.
85. *Terentjev E., Pikin S.* // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. B. 4. S. 739.
86. *Аракелян С. М., Чилингарян Ю. С.* Нелинейная оптика жидких кристаллов. М., 1984. 360 с.
87. *Möhlmann G. C., Van der Vorst C. P.* // Side Chain Liquid Crystl Polymers./Ed. by McArdle C. Glasgow; London, 1989. P. 357.
88. *Altman J., Elozondo P., Lipscomb G., Lytel R.* Abstrs 194. Amer. Chem. Soc. Nat. Meet. New Orleans; Washington, 1987. P. 304.
89. *De Martino R., Choe E., Kha G.* // Nonlinear Optical and Electroactive Polymers. 1988. P. 169.
90. *Noël C., Friedrich C., Leonard V., Le Barny P., Ravaux G., Dubouis J.* // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1989. V. 24. P. 283.
91. *Meredith G., Van Dusen J., Williams D.* // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 1385.
92. *Meredith G., Van Dusen J., Williams D.* // Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 233. Washington, 1983. P. 56.

93. *Le Barny P.* SPIE Conference Proc. 1986. V. 682. P. 56.
94. Свойства и применение жидкокристаллических термоиндикаторов/Под ред. Жарковой Г. М. Новосибирск, 1980. 98 с.
95. *Carol P.* Cholesteric Liquid Crystals. Their Technology and Applications. London, 1973.
96. *Doane J., Vaz N., Wu B., Zumer S.* // Appl. Phys. Letters. 1986. V. 48. P. 269.
97. *Беляев С. В., Калиниченко В. Н.* // Тез. докл. II Всесоюз. симп. «Жидкокристаллические полимеры». Черноголовка, 1986. С. 40.
98. *Smith G., Vaz N.* // Liquid Cryst. 1988. V. 3. № 5. P. 543.
99. *Vaz N., Smith G., Montgomery M.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1987. V. 146. P. 17.
100. *Ковальчук А. В., Курик М. В., Лаврентович О. Д.* // Зарубежная радиоэлектроника. 1989. Т. 5. № 1. С. 44.
101. *Drzaic P.* // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. P. 2142.
102. *Zumer S., Doane J.* // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 3373.
103. *Bhaskar R., Sparer R., Himmelstein K.* // J. Membr. Sci. 1985. V. 24. № 1. P. 83.
104. *Kajiyama T., Washizu S., Takayanagi M.* // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 12. P. 3955.
105. *Seiji S., Kazufumi T., Osamu M., Tisato K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 15. P. 4458.
106. *Zentel R.* // Liquid Cryst. 1986. V. 1. № 6. P. 589.
107. *Carafagna C., Caruso U., Roviello A., Sirigu A.* // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1987. B. 8. S. 345.
108. *Clough S., Blumstein A., Hsu E.* // Macromolecules. 1976. V. 9. № 1. P. 123.
109. *Lam L.* Proc. of 3rd Asia Pacific Physics Conference. Singapore; New Yersey; London; Hong-Kong, 1988. P. 882.
110. *Lam L.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1988. V. 155. P. 531.
111. *Лукьянченко Е. С., Козунов В. А., Григос В. И.* // Успехи химии. 1985. Т. 15. № 2. С. 214.
112. *Yamamoto F., Shuto Y.* // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1989. V. 169. P. 109.
113. *Janini G., Laub R., Purnell J., Tyagi O.* // Side Chain Liquid Crystal Polymers/Ed. by McArdle C. Glasgow; London, 1989. P. 395.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Научно-исследовательский институт
полупродуктов и красителей

V. P. Shibaev, S. V. Belyaev

PROSPECTS OF APPLICATION OF FUNCTIONAL LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS AND COMPOSITIONS

Summary

The modern state of researchs related with possible practical applications of LC functional polymers and compositions of low-molecular liquid crystals with amorphous polymers is reviewed. The molecular structure of LC polymers is shortly described and the main features of their physico-chemical properties are analysed. Results of studies related with usage of LC functional polymers as materials for passive optical elements, regulated optical and photooptical media, information storage systems, LC polymer ferroelectrics, thermoindicating films having regulated colour and optical characteristics, LC polymers with nonlinear optical properties and other applications are considered from the viewpoint of structural features of LC polymers. The prospects of the possible application of LC elastomers, metal-containing and electroconductive LC polymers are discussed.