

ТРЕТИЙ ВСЕРОССИЙСКИЙ СИМПОЗИУМ ПО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОЛИМЕРАМ

© 1996 г. В. Е. Древаль

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Третий Всероссийский симпозиум по жидкокристаллическим полимерам (Черноголовка, 20 - 23 февраля 1995 г.) явился крупным, фактически международным мероприятием, в работе которого приняли участие 128 ученых и специалистов из России (Москва, Санкт-Петербург, Казань, Саратов, Пермь, Иваново, Нальчик, Мытищи, Черноголовка), Узбекистана, Германии, Голландии, США и Франции. Среди участников было большое число известных ученых из ведущих отечественных и зарубежных университетов, исследовательских институтов, а также таких крупных фирм, как "Шелл", DSM и "Хекс Селаниз". Организационный комитет возглавлял академик Н.А. Платэ, выступивший при открытии и при подведении итогов симпозиума. Было представлено 18 пленарных лекций и 93 стеновых доклада.

Значительный интерес представляли лекции, в которых рассматривались фундаментальные вопросы конформации цепи ЖК-полимеров, роли внутри- и межмолекулярного взаимодействия, а также строения мезогенных групп в формировании мезофазы. Так, в лекции Ф. Ардуана (Университет Бордо, Франция), посвященной структуре и конформации цепей в мезофазе, исследованной методом малоуглового нейтронного рассеяния, отмечалось, что в случае гребнеобразных полимерных смектиков их цепь ведет себя как двухмерный гауссов клубок, расположенный между слоями, образованными мезогенными группами. Напротив, в случае полимеров с мезогенными группами в основной цепи обнаруживается сильная зависимость степени развернутости цепи от ее ММ. При наличии в цепях дефектов может происходить их складывание. В области низких температур такие жесткие цепи образуют сиботактические группы и располагаются в направлении мезогенных групп, образующих смектические слои.

Роли водородных связей в образовании и стабилизации ЖК-порядка в полимерах была посвящена лекция Р.В. Тальрозе (Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва), в которой рассмотрены комплексы поликислот с аминами и их гидрохлоридами, как содержащими, так и не содержащими мезогенные группы. Оказалось, что такие комплексы могут образовывать ламеляр-

ные смектоподобные фазы. Рентгеноструктурные исследования позволили создать модель этих комплексов с разным расстоянием между слоями, зависящим от строения использованного амина.

Молекулярные ансамбли из мезогенных дискотиков, соединенных друг с другом основной полимерной цепью различным образом, были рассмотрены в лекции Х. Рингсдорфа (Университет, Майнц, Германия). Такие системы образуют колончатые фазы, в которых возможна миграция электронов по высоте колонны под действием светового луча, что делает их пригодными для фотопроводящих устройств.

В лекции С. Ступпа (Университет, Урбана, США) рассматривались принципиальные подходы к получению надмолекулярных ЖК-структур толщиной несколько нанометров, обладающих самоорганизованной поверхностью и во многом подобных мономолекулярным пленкам Ленгмюра-Блодже. Приводились также последние результаты автора по структуре ЖК-полимеров типа стержень-клубок, которые могут агрегировать с образованием трехмерной гексагональной решетки.

В лекции С.Н. Чвалуна (Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва) обсуждалось строение надмолекулярных систем, которые самоорганизуются в цилиндрические канальные структуры, подобные вирусу табачной мозаики. Такие структуры, как показано авторами, образуют полиметакрилаты с массивными боковыми группами.

Б.А. Розенберг (Институт химической физики РАН, Черноголовка) посвятил свою лекцию термоЭактивным упорядоченным ЖК-полимерам. Большое внимание было уделено кинетике образования трехмерной сетки в таких полимерах и фазовым переходам, происходящих в них в процессе сплавки. Обсуждалось влияние упорядочения в этих полимерах на их механические свойства, приводились рекомендации по их применению в качестве матриц для композитов с улучшенными характеристиками. Освещались вопросы их синтеза при наличии магнитного поля.

Вопросы локальной подвижности и вязкоупругости являются одними из центральных при рассмотрении физических свойств ЖК-полиме-

ров. Поэтому Ю.Я. Готлиб (Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург), используя подходы жидкокристаллического квадрупольного среднего поля, а также упорядоченные многоцепные динамические модели, дал анализ механизмов локальной подвижности в макромолекулах, содержащих мезогенные группы в основной цепи. Кроме того, им были обсуждены и сопоставлены разные конформационные и динамические модели цепей в ЖК-состоянии, а также проведено сравнение результатов аналитических решений с результатами компьютерного моделирования.

Проблеме анизотропной вязкоупругости нематических полимеров была посвящена лекция В.Г. Куличихина (Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва). В ней изложена теория вязкоупругости, в которой использованы понятия о продольных и поперечных (по отношению к направлению директора) вязкостях и временах релаксации полимерных нематиков. Полученные обширные экспериментальные данные подтверждают значительную зависимость всех вязкоупругих характеристик нематического расплата сopolимера *n*-оксибензойной кислоты и полиэтилентерефталата от направления измерения.

Г. Котэ (Университет, Фрайбург, Германия) рассмотрели вязкоупругие свойства и коллективные движения в термотропных полимерных ЖК-смектиках и нематиках с мезогенными группами в основной цепи, исследованных методом ЯМР-релаксации. Из данных по флуктуации направления директора было найдено, что вязкости изученных полимеров изменяются пропорционально квадрату их ММ, тогда как константы упругости слабо зависят от ММ. В стеклообразном состоянии температурная зависимость времен корреляции ЖК-полимеров описывается известным уравнением Вильямса–Ландела–Ферри.

Фотоэлектрические свойства гребнеобразных ЖК-полимеров привлекают внимание многих исследователей из-за их практической важности. Поэтому лекция В.П. Шибаева (МГУ) была посвящена проблеме светоиндуцированных явлений в фотохромных аморфных и жидкокристаллических гребнеобразных поликарилатах и полиметакрилатах, содержащих цианобифенильные и азобензольные боковые группы. Анализ кинетики и механизма реориентационных процессов в таких полимерах под воздействием лазерного луча показывает, что их пленки являются новым типом материалов для обратимого хранения оптической информации.

Важную роль играют и электрооптические композиты, состоящие из полимерной матрицы с вкрапленными в нее каплями из низкомолекулярного жидкого кристалла. Именно такие системы, пропускание и рассеяние ими света, а также их

временные характеристики, были рассмотрены А.С. Сониным (Государственный научный центр НИОПИК, Москва). Основные области применения электрооптических композитов – оптические затворы, элементы отображения информации, модуляторы и ослабители оптического излучения.

Многочисленные исследования свидетельствуют о том, что образование мезофаз присуще и ряду гибкоцепных полимеров, не содержащих мезогенные группы. Этим полимерам были посвящены лекции В.С. Папкова (Институт элементоорганических соединений РАН) и Ю.К. Годовского (Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва). При этом В.С. Папков приводил данные о необычных структурных свойствах серии полифосфазенов, несущих разные боковые заместители в цепях. Возможность самоорганизации в этих полимерах (от совершенной трехмерной кристаллической фазы до колончатой мезофазы или кондис-кристалла) обусловлена, по-видимому, компромиссом между диполь-дипольным взаимодействием неорганических цепей и наиболее благоприятной упаковкой боковых групп, зависящей от их строения и от способа присоединения к атому фосфора в основной цепи. В лекции Ю.К. Годовского рассмотрены закономерности образования мезофазы в не менее интересном классе мезоморфных гибкоцепных полимеров – циклонинейных полиграносилоксанах, причем особое внимание было уделено температурной стабильности этих мезофаз в зависимости от химического строения полимера, его тактичности, вида заместителей, наличия гибких спиралей и т.п. Приводились также новые данные о мезофазах в сополимерах циклонинейных органосилана и карбосилана.

Фазовое состояние гребнеобразных полидиалкилсилоксанов, содержащих до 10 углеродных атомов в линейном боковом заместителе и не имеющих мезогенных групп, проанализировано в лекции Дж. Оута (Университет Твенте, Энсхеде, Нидерланды), А. Турсцкого (Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва), М. Меллера (Университет, Ульм, Германия) и Д. Элфина (Университет, Фрайбург, Германия). Оказалось, что за исключением полисилоксанов с *n*-гептильными и *n*-нонильными боковыми заместителями, все эти полимеры могут образовывать две кристаллические модификации, при этом боковые заместители располагаются в *транс*-положении. Полисилоксаны с боковыми заместителями, содержащими от двух до шести углеродных атомов, образуют колончатую мезофазу.

Электрооптические свойства полифосфазенов с разными боковыми заместителями являлись предметом лекции Е.И. Рюмцева (Научно-исследовательский институт при Санкт-Петер-

бургском государственном университете). Исследование растворов этих полимеров показало, что константа Керра полифосфазенов на три - четыре десятичных порядка больше, чем у гибкоцепных полимеров, и приближается к ее величинам для жесткоцепных полимеров. При этом для макромолекул полифосфазенов в растворе характерны две области релаксации, соответствующие их крупномасштабной и мелкомасштабной врачательной подвижности.

Большой интерес представляли лекции о выпускаемых в промышленном масштабе ЖК-полимерах с мезогенными группами в основной цепи и о материалах нового поколения на основе ЖК-полимеров и традиционных термопластов. Так, в лекциях Г. Каландана и М. Джраффе (фирма "Хект Селаниз", США) рассматривались вопросы влияния химического состава термотропных ароматических сополиэфиров типа "Вектра" на их свойства. Отмечалось, что такие полимеры на основе *н*-оксибензойной кислоты, изофталевой кислоты и гидрохинона являются помимо их практической важности хорошими модельными системами для установления взаимосвязи между структурой и свойствами полученного материала. Для этих полимеров, как и для подобных им многих других, характерна сложная иерархия фибрillлярных структур, начиная практически с молекулярного уровня и кончая высокоанизотропными самоармированными композитами. В целом, по мнению авторов, основные проблемы дальнейшего расширения производства ЖК-сополиэфиров связаны с удешевлением получения необходимых для этого мономеров, разработкой новых способов формования изделий из таких полимеров с контролем их ориентации в разных направлениях.

А. Постема (фирма "Шелл", Голландия) представил результаты исследования реологических, механических и морфологических характеристик композитов полипропилена с ЖК-полимером Вектра B950. Получение такого типа композитов, содержащих ЖК-компонент в качестве добавки, облегчающей переработку термопласта и улучшающей его механические характеристики, является в настоящее время одним из наиболее актуальных направлений использования ЖК-полимеров.

Тематика стендовых докладов охватывала весьма широкий круг проблем, которые в ряде случаев перекликались с проблемами, рассмотренными в пленарных лекциях. Подавляющая часть этих докладов содержала результаты экспериментальных исследований: около 15% – по вопросам синтеза, а большая часть остальных (около 80%) – по структуре и свойствам ЖК-полимеров в зависимости от их химического строения.

Работы по синтезу были посвящены получению главным образом гребнеобразных и содержащих в основной цепи мезогенные группы новых ЖК-полимеров. В первом случае приводились данные о синтезе в основном полиметакрилатов и полиакрилатов с мезогенной группой в боковом заместителе, а также о получении комплексов полиакриловой и полиметакриловой кислот с третичными аминами с образованием водородной связи. К этим многочисленным работам примыкает интересная работа С.А. Пономаренко, В.П. Шибаева и Н.И. Бойко (Московский государственный университет), Е.А. Реброва, А.М. Музарова (Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва) о кремнийсодержащих дендримерах. Во втором случае рассматривали получение как обычных ароматических полиэфиров, так и полиэфиров с фторированными спейсером или мезогенной группой (О.С. Соколова, Е.О. Корчева, А.Ю. Билибин (Санкт-Петербургский государственный университет)). Были представлены также результаты по сшитым ЖК-полимерам.

В работах по структуре и свойствам ЖК-полимеров рассматривались фазовые переходы, оптические и электрооптические характеристики этих полимеров, их поведение в механических и магнитных полях, структурные особенности, выявленные с помощью данных по ЯМР, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. При этом внимание исследователей уделялось прежде всего гребнеобразным полимерам с мезогенной группой в боковом заместителе и жесткоцепным полимерам, содержащим мезогенную группу в основной цепи (по 20 - 25 докладов в каждом направлении). Были представлены также работы, в которых рассматривались свойства более сложных ЖК-полимеров, содержащих мезогенные группы как в основной цепи, так и в боковом заместителе, а также свойства ЖК-дискотиков.

Вместе с тем значительное число докладов (около полутора десятка) было посвящено фактически новому классу гибкоцепных мезоморфных полимеров – полиорганофосфазенам и линейным и циклическим полиорганосилоксанам, что знаменует заметный прогресс в области их синтеза, и исследования свойств, а также установления потенциальных областей их применения.

В ряде докладов уделялось внимание полимерным композитам, содержащим низкомолекулярный ЖК-компонент и обладающим специфическими электрооптическими свойствами. Представлены были доклады и о композитах "in situ" на основе промышленных термопластов и ЖК-полимеров, обладающих хорошей перерабатываемостью и улучшенными механическими свойствами.

Помимо экспериментальных исследований было представлено также несколько интересных теоретических работ, в которых рассматривалось жидкокристаллическое упорядочение в растворах полиэлектролитов, процессы диффузии в смесях полимеров и некоторые другие.

В целом программа симпозиума отличалась многосторонностью и насыщенностью. Как лекции, так и стеновые доклады были встречены с большим интересом и сопровождались оживленными дискуссиями. Хорошо и то, что в наше сложное время симпозиум способствовал приливу новой волны энтузиазма среди молодых исследователей. Около четверти его участников составили молодые люди в возрасте до 35 лет. Некоторые из них были награждены премиями Оргкомитета симпозиума за высокий уровень представленных работ. К ним относятся, например, И. Линдау (Университет Мартина Лютера, Галле, Германия) – автор исследования по гребнеобразным ЖК-полиэфирам со спейсерами разной длины в основной цепи, Е.В. Матухина (Госу-

дарственный педагогический университет, Москва) – соавтор нескольких докладов по структуре мезоморфных полисилоксанов, Г.А. Шандрюк (Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва) и С.А. Купцов (Московский государственный педагогический университет, Москва) – соавторы работ по структуре и фазовому поведению комплексов поликислот и аминов.

Участники симпозиума отмечали его высокий научный уровень и блестящую организацию. Симпозиум проходил под эгидой Российской академии наук (Научный совет по высокомолекулярным соединениям, Институт нефтехимического синтеза, Институт химической физики в Черноголовке) и Московского государственного университета. Финансовую поддержку в проведении симпозиума оказали Международный научный фонд, Институт нефтехимического синтеза Российской академии наук, Российский фонд фундаментальных исследований, Акционерное общество НИИПМ с опытным заводом.