

УДК 541.64:539.2

ПАРАМЕТР ПОРЯДКА И КОНСТАНТЫ ОРИЕНТАЦИОННОЙ УПРУГОСТИ ВОЗВРАТНОЙ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕМАТИЧЕСКИХ ФАЗ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИЭФИРОВ¹

© 2000 г. А. П. Филиппов*, J. Lindau**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Institut für Physik, Chemie, Martin-Luther Universität,
Muhlpforte 1, 06108 Halle, Germany

Поступила в редакцию 08.04.99 г.
Принята в печать 13.09.99 г.

Исследованы магнитооптические и упругие свойства возвратной и обычной высокотемпературной нематических фаз гребнеобразных полиэфиров, различающихся длиной гибкого фрагмента в основной цепи. Показано, что оптическая анизотропия Δn и параметр порядка S изменяются гладко, без скачков в точках фазовых переходов нематик – смектик A – возвратный нематик – смектик C. Равновесные свойства реентрантной нематической фазы качественно подобны свойствам обычной нематической фазы. Получены аномально высокие значения констант упругости продольного изгиба K_3 для возвратного нематика. Это явление объяснено существованием зародышей ближнего смектического порядка в этой фазе. Увеличение длины гибкого фрагмента в основной цепи исследованных полимеров практически не сказывается на значениях параметра порядка S и констант упругости K_t возвратного и высокотемпературного нематиков.

ВВЕДЕНИЕ

Явление возвратного, или реентрантного, мезоморфизма было открыто P.E. Cladis в 1973 г. Используя поляризационно-микроскопический метод и метод пороговых переходов Фредерикса, она экспериментально доказала существование возвратной нематической фазы N_r , при нормальном давлении в смесях сильно полярных жидкких кристаллов [1]. В последующих работах было показано, что N_r -фаза может формироваться также в смесях неполярных жидкких кристаллов [2] и в чистых соединениях [3]. В полимерных жидкких кристаллах реентрантная нематическая фаза впервые была обнаружена в гребнеобразных полимерах с цианбифенильными [4, 5], а затем и с фенилбензоатными мезогенными группами [6].

Активные исследования свойств N_r -фазы с привлечением широкого набора экспериментальных методов и теоретических подходов [7] позволили выявить ряд важных закономерностей в

формировании и поведении реентрантных мезофаз. При этом в случае высокомолекулярных жидких кристаллов подробно исследовано влияние их строения и молекулярно-массовых характеристик на свойства реентрантных фаз и на саму способность полимера к возвратному мезоморфизму [8–10].

В частности, было показано, что основная структурная особенность молекул низкомолекулярных соединений, способных к возвратному мезоморфизму, – наличие в них длинной гибкой концевой группы. Обычно длина последней соизмерима или даже несколько превосходит размеры жесткого мезогенного ядра. В смектической A-фазе (S_A -фаза) такие молекулы могут объединяться в достаточно прочно связанные димеры. Размеры и форма димеров, в значительной степени определяющие свойства S_A -фазы, изменяются при понижении температуры жидкого кристалла. При этом иногда оказывается энергетически выгодным разрушение смектических слоев, и после S_A -фазы снова появляется нематическая фаза, причем ее степень межмолекулярного ориентационного порядка S выше, чем у высокотемпера-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33424).

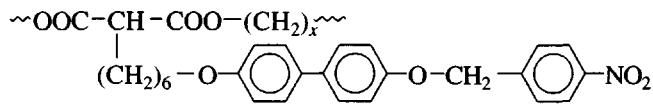
Молекулярные характеристики и температура фазовых переходов ($^{\circ}\text{C}$) исследованных полимеров

Полимер	x	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_{N_r-S_C}$	$T_{S_A-N_r}$	T_{N-S_A}	T_{I-N}
6-ПБН-7	7	10.3	2.34	115.5	118.5	127	142
6-ПБН-8	8	12.9	2.21	114.5	116.5	124.5	135
6-ПБН-13	13	7.4	2.04	—	—	107	115

турной смектической фазы [11, 12]. (Следует отметить, что роль полимерной цепи в формировании свойств N_r -фазы в рамках данной модели остается непонятной.)

Как для низкомолекулярных, так и для полимерных жидкких кристаллов равновесные свойства N_r -фазы качественно подобны свойствам обычной высокотемпературной нематической фазы N . Наблюдаемые особенности поведения реентрантных нематиков связывают с флуктуациями смектического порядка в N_r -фазе [1, 7, 13–15].

Цель настоящего исследования – проследить влияние строения основной цепи полимера на магнитооптические свойства его N и N_r -фаз. Для этого изучены ориентационные упругие деформации в магнитном поле в обычной и реентрантной нематических фазах гребнеобразных полиэфиров 6-ПБН- x , структура мономерного звена макромолекул которых различается длиной гибкого фрагмента в основной цепи:



Синтез 6-ПБН- x описан в работе [16]. В этой же работе исследовано их фазовое поведение и показано, что возвратную нематическую фазу формируют полиэфиры с шестью, семью и восемью группами CH_2 в основной цепи. Увеличение длины спейсера приводит к вырождению N_r -фазы [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы нефракционированные образцы полиэфиров с $x = 7$ (6-ПБН-7) и 8 (6-ПБН-8), формирующие N_r -фазу, и для сравнения – полиэфир с $x = 13$ (6-ПБН-13). Молекулярные характеристики образцов (по данным работы [16]) представлены в таблице. Там же приведены значения температур фазовых переходов изотропный расплав I – нематик T_{IN} , нематик – смектик A T_{N-S_A} , смектик A – возвратный нематик $T_{S_A-N_r}$ и возвратный не-

матик – смектик C $T_{N_r-S_C}$, определенные поляризационно-микроскопическим методом. Следует отметить, что для всех переходов характерно наличие бифазной области, в которой сосуществуют две соседние фазы. Ширина бифазной области перехода $I \rightarrow N$ составляет от 4°C для 6-ПБН-7 и 6-ПБН-8 до 7°C для 6-ПБН-13. Ширина остальных фазовых переходов значительно меньше: для перехода $N \rightarrow S_A$ она не превышает 2°C (для 6-ПБН-13), а для переходов $S_A \rightarrow N_r$ и $N_r \rightarrow S_C$ – 1°C . Изменение скорости нагревания или охлаждения препарата, а также его длительное прогревание (до 3 ч) при температурах фазовых переходов практически никак не сказывается на ширине последних.

В работе использовали классическую методику изучения ориентационных упругих деформаций – метод пороговых переходов Фредерикса [17]. Применение этого метода для ЖК-полимеров подробно описано в работе [18]. Использовали кварцевые стекла и линзы с радиусом кривизны 1.51–2.56 см. Для получения гомеотропных текстур поверхности стекол и линз обрабатывали концентрированной серной кислотой, промывали дистиллированной водой и прокаливали в течение 60–90 мин при 110°C . Однородные планарные текстуры получали, натирая поверхности стекол и линз в заданном направлении. Для образцов 6-ПБН-8 удалось получить только планарную текстуру, для 6-ПБН-13 – только гомеотропную, а для 6-ПБН-7 – оба типа ориентации. Измерения проводили в магнитном поле напряженностью H до 25000 Э. Температуру препарата регулировали с точностью до 0.5°C .

Используя метод пороговых переходов Фредерикса, можно определить значения фундаментальных параметров жидкого кристалла – оптической анизотропии Δn (разности двух главных показателей преломления $\Delta n = n_e - n_0$) и констант упругости поперечного K_1 и продольного K_3 изгибов.

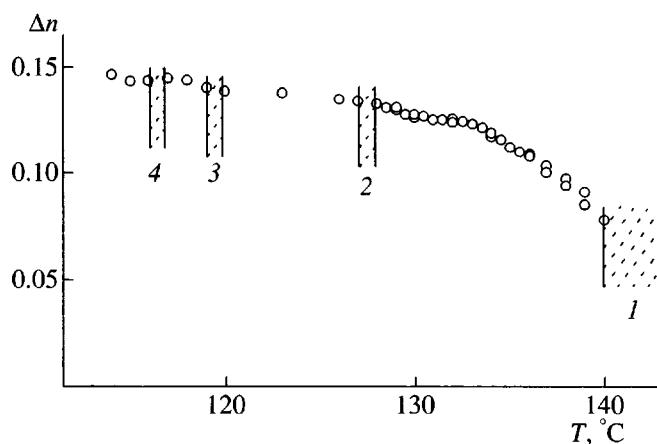


Рис. 1. Зависимость оптической анизотропии Δn от температуры T для 6-ПБН-7. Вертикальными прямыми отмечены интервалы фазовых переходов $N \rightarrow S_C$ (1), $N \rightarrow S_A$ (2), $S_A \rightarrow N_r$ (3) и $N_r \rightarrow S_C$ (4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость оптической анизотропии Δn от температуры T для 6-ПБН-7. В пределах погрешности в “точках” фазовых переходов $N \rightarrow S_A$, $S_A \rightarrow N_r$ и $N_r \rightarrow S_C$ оптическая анизотропия изменяется без скачков. Подобная ситуация имеет место и для 6-ПБН-8, а также при переходе $N \rightarrow S_A$ для 6-ПБН-13. Этот факт имеет важное значение, поскольку оптическая анизотропия жидкого кристалла – однозначная функция степени его межмолекулярного ориентационного порядка S . Следовательно, в “точках” рассматриваемых фазовых переходов параметр порядка исследованных ЖК-полимеров не претерпевает заметных скачков.

Ранее отсутствие скачкообразного изменения S в точках переходов $S_A \rightarrow N_r$ и $N_r \rightarrow S_C$ экспериментально наблюдали как для низкомолекулярных [19, 20], так и высокомолекулярных [15] жидкокристаллов. Это позволило авторам цитируе-

мых работ предположить, что переходы $S_A \rightarrow N_r$ и $N_r \rightarrow S$ являются фазовыми переходами второго рода.

Для небольших значений Δn при описании температурной зависимости оптической анизотропии нематика можно использовать приближенное соотношение [21]

$$\Delta n = (2\pi/3n)(n^2 + 2)\rho N_A(\Delta\alpha/M)S, \quad (1)$$

где n – средний показатель преломления и ρ – плотность жидкого кристалла, N_A – число Авогадро. В качестве величин анизотропии поляризуемости $\Delta\alpha$ и молекулярной массы M в соотношение (1) можно подставлять величины, относящиеся к мономерному звену полимера ($\Delta\alpha_0$ и M_0), поскольку в работах [15, 22–24] показано, что структурной единицей, ответственной за равновесные свойства высокомолекулярного нематика, является мономерное звено. Кроме того, в дальнейших рассуждениях полагаем, что для 6-ПБН- x величины плотности ρ и оптического множителя $(n^2 + 2)/3n$ совпадают. Это не приводит к большой ошибке, так как известно, что ρ и n для полимеров очень слабо изменяются при подобных обсуждаемых здесь изменениях структуры мономерного звена.

На рис. 2 представлены зависимости Δn от относительной температуры $\tau = T/T_{IN}$ для исследованных полимеров. Для 6-ПБН-7 и 6-ПБН-8 в пределах погрешности измерений получена общая кривая температурной зависимости оптической анизотропии. Для 6-ПБН- x величина анизотропии поляризуемости $\Delta\alpha_0$ в значительной степени определяется величиной анизотропии поляризуемости мезогенных групп. Вклад анизотропии поляризуемости основной цепи полимера и гибкого фрагмента боковой цепи не превышает 15%. Поэтому при удлинении спейсера в основной цепи на одну (или даже на шесть) групп CH_2 величина $\Delta\alpha_0$ для 6-ПБН- x практически не изменяется. По-

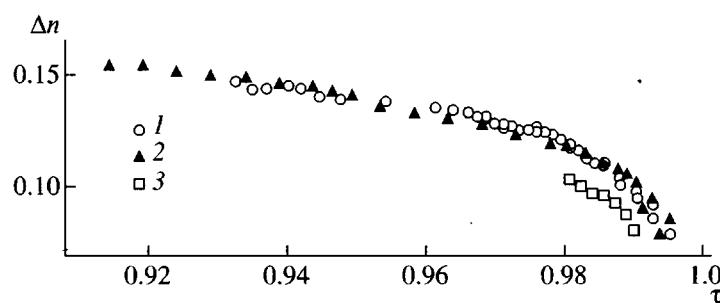


Рис. 2. Зависимость оптической анизотропии Δn от относительной температуры τ для 6-ПБН-7 (1), 6-ПБН-8 (2) и 6-ПБН-13 (3).

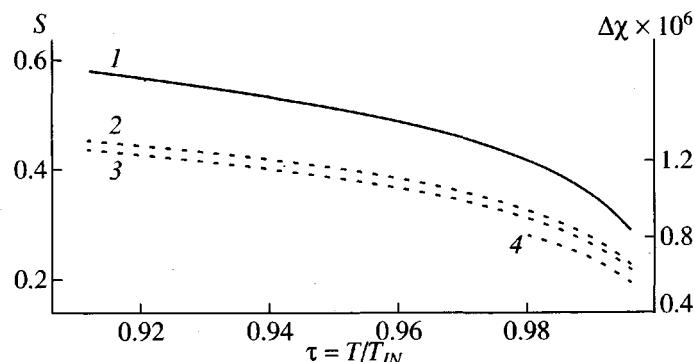


Рис. 3. Температурные зависимости параметра ориентационного порядка S всех полиэфиров (1) и диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$ (2–4) для 6-ПБН-7 (2), 6-ПБН-8 (3) и 6-ПБН-13 (4).

скольку значения M_0 для 6-ПБН-7 и 6-ПБН-8 различаются не более чем на 1.5%, близкими по величине можно считать и отношения $\Delta\alpha_0/M_0$ для этих полимеров. Тогда в соответствии с соотношением (1) следует совпадение значений параметра порядка S для 6-ПБН-7 и 6-ПБН-8 во всем исследованном температурном интервале.

При переходе к 6-ПБН-13 величина M_0 увеличивается на ~10%. Это приводит к соответствующему снижению оптической анизотропии Δn (рис. 2).

Таким образом, анализ данных по ДЛП показывает, что изменение длины гибкого фрагмента в основной цепи 6-ПБН- x заметно не изменяет степень межмолекулярного ориентационного порядка S их мезофаз. По-видимому, такое поведение параметра S характерно для полимерных жидкких кристаллов, мезогенные группы которых разделены достаточно длинными гибкими фрагментами. Увеличение расстояния вдоль по цепи между мезогенными ядрами в макромолекулах линейных ароматических полиэфиров [22], гребнеобразных "комбинированных" полимеров [23] и гребнеобразных сополимеров [24] также практически не оказывается на величине и температурной зависимости параметра порядка S их нематической фазы. Для 6-ПБН- x величина S не зависит от длины спейсера еще по крайней мере в двух фазах – смектической А и реентрантной нематической.

Приведенные на рис. 2 зависимости оптической анизотропии от температуры можно использовать для оценки величины параметра порядка для исследованных полимеров. Для этого воспользуемся формальным подходом Haller [25], который проанализировал рефрактометрические данные для большого количества нематиков и по-

казал, что зависимость Δn от τ может быть описана соотношением

$$\Delta n = \Delta n_0 (1 - \beta T/T_{IN})^\gamma = \Delta n_0 (1 - \beta \tau)^\gamma, \quad (2)$$

где Δn_0 , β и γ – эмпирические параметры. Значение γ обычно лежит в пределах 0.15–0.25, а $0.995 < \beta < 1$. Величину Δn_0 можно рассматривать как значение оптической анизотропии вещества в полностью упорядоченном состоянии при $S = 1$. Соответственно для температурной зависимости параметра порядка S справедливо соотношение [25]

$$S = \Delta n / \Delta n_0 = (1 - \beta T/T_{IN})^\gamma = (1 - \beta \tau)^\gamma \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) хотя и не имеют строгого физического смысла, хорошо описывают экспериментальные данные и достаточно часто используются для оценки значений параметра порядка S . Сопоставив результаты вычислений по формулам (2) и (3) с величинами S , определенными другими экспериментальными методами, Haller пришел к заключению, что точность определения S по рефрактометрическим данным составляет ~10 %.

Использование соотношений (2) и (3) для исследованных полимеров приводит к близким значениям эмпирических коэффициентов для 6-ПБН-7 ($\Delta n_0 = 0.28$, $\gamma = 0.23$ и $\beta = 1$) и 6-ПБН-8 ($\Delta n_0 = 0.27$, $\gamma = 0.22$ и $\beta = 1$). Соответственно в исследованном интервале температур для этих жидкких кристаллов с точностью до 2% совпадают и температурные зависимости параметра порядка S . Общая для 6-ПБН-7 и 6-ПБН-8 температурная зависимость параметра S приведена на рис. 3. Применение для 6-ПБН-13 соотношений (2) и (3) невозможно, так как для этого жидкого кристалла исследованный температурный интервал составляет всего 4°C. Однако, учитывая проведенный выше анализ, можно считать, что зависимость S от τ на рис. 3 с доста-

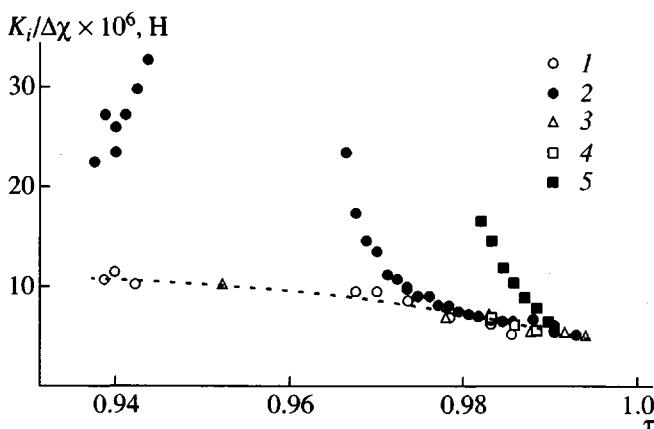


Рис. 4. Температурные зависимости отношений $K_1/\Delta\chi$ (1, 3, 4) и $K_3/\Delta\chi$ (2, 5) для 6-ПБН-7 (1, 2), 6-ПБН-8 (3) и 6-ПБН-13 (4, 5).

точно большой точностью описывает изменение параметра S с температурой и для 6-ПБН-13.

Отметим, что полученное значение $\beta = 1$, противоречит предположению Haller о том, что $\beta < 1$. Однако в данном случае следует учитывать то обстоятельство, что фазовый переход размыт. Поэтому при обработке экспериментальных данных в качестве T_{IN} использовали значение температуры середины интервала перехода. Ранее значение $\beta = 1$ было получено для нематических димеров [26]. При этом авторы данной работы также указывали на существование достаточно широкой двухфазной области на границе $I \rightarrow N$.

На рис. 4 отношение констант упругости к удельной диамагнитной анизотропии $K_i/\Delta\chi$ представлено в зависимости от приведенной температуры τ . Ход температурных зависимостей $K_1/\Delta\chi$ и $K_3/\Delta\chi$ существенно различен. Значения $K_1/\Delta\chi$ монотонно возрастают при понижении температуры. При этом точки, полученные для высокотемпературной и возвратной нематических фаз, укладываются на единую зависимость $K_1/\Delta\chi$ от τ . Для 6-ПБН-13 при уменьшении температуры значения $K_3/\Delta\chi$ резко возрастают – до 3 раз при изменении температуры всего на 3°C. Для 6-ПБН-7 величина $K_3/\Delta\chi$ сначала медленно увеличивается (до $\tau = 0.98$), а затем при приближении к точке перехода $N \rightarrow S_A$ наблюдается асимптотическое возрастание $K_3/\Delta\chi$. В возвратной нематической фазе 6-ПБН-7 значения $K_3/\Delta\chi$ быстро уменьшаются при удалении от точки $S_A \rightarrow N_r$, но при этом остаются весьма высокими даже около границы $N_r \rightarrow S_C$. В N_r -фазе $K_3/\Delta\chi \geq 30$ дин, что заметно больше величин, получаемых обычно для низко-

молекулярных [21] и полимерных [15, 22–24] нематиков.

Подобный характер температурных зависимостей должен сохраняться для самих констант K_i . Действительно, величина диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$ является однозначной функцией параметра S , и характер температурной зависимости $\Delta\chi$ полностью соответствует кривым на рис. 2 и 3. Значения же $\Delta\chi$ для исследованных полимеров можно оценить, воспользовавшись тем, что величина мольной диамагнитной анизотропии $\Delta\chi_\mu$ нематических жидкких кристаллов в значительной степени определяется диамагнитной анизотропией ароматических циклов в их молекулах [27]. Это означает, что для полимеров $\Delta\chi_\mu \approx N_0 \Delta\chi_{\mu-\text{Ph}}$, где $\Delta\chi_\mu$ – мольная диамагнитная анизотропия фениленовых циклов и N_0 – число фениленовых циклов в мономерном звене полимера. Тогда температурные зависимости $\Delta\chi$ можно описать приближенным соотношением

$$\Delta\chi = \Delta\chi_\mu \rho / M_0 S \approx N_0 \Delta\chi_{\mu-\text{Ph}} \rho / M_0 S \quad (4)$$

Зависимости $\Delta\chi$ для 6-ПБН- x приведены на рис. 3. Видно, что величина $\Delta\chi$ уменьшается при удлинении гибкого фрагмента. Используя полученные таким образом значения $\Delta\chi$ и экспериментальные величины $K_i/\Delta\chi$, определены значения констант упругости поперечного K_1 и продольного K_3 изгибов, представленные на рис. 5 и 6 в зависимости от температуры τ .

Чтобы понять причину разного поведения констант K_1 и K_3 для исследованных полимеров, рассмотрим упругие свойства смектических жидкких кристаллов. В S_A -фазе слои легко изгибаются. При этом, как показал Rapini, значение K_1 практически не отличается от соответствующих величин в нематической фазе [28]. Отметим однако, что сама величина деформации поперечного изгиба в смектике A на несколько порядков меньше, чем в нематике, поэтому экспериментальное изучение таких деформаций и соответственно определение значений K_1 для S_A -фазы затруднено [21]. Такие представления согласуются с обнаруженным нами поведением константы K_1 для 6-ПБН- x (рис. 5), а общая температурная зависимость K_1 , полученная для обычной и реентрантной нематических фаз, подтверждает вывод о том, что равновесные упругие свойства этих фаз качественно подобны.

Деформации продольного изгиба должны приводить к изменению толщины смектических слоев. Этот эффект похож на сжимаемость жидкости и требует очень больших затрат энергии, по-

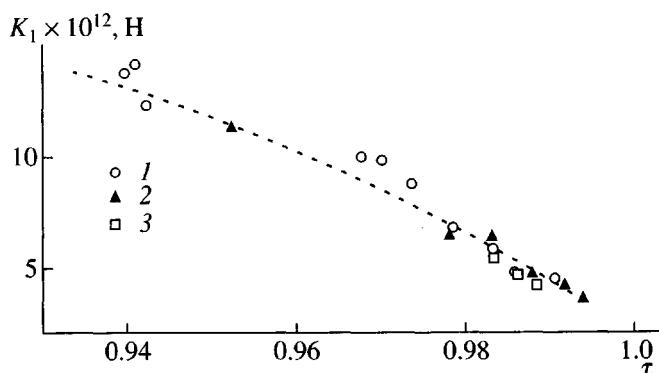


Рис. 5. Зависимость константы упругости поперечного изгиба K_1 от относительной температуры τ для 6-ПБН-7 (1), 6-ПБН-8 (2) и 6-ПБН-13 (3).

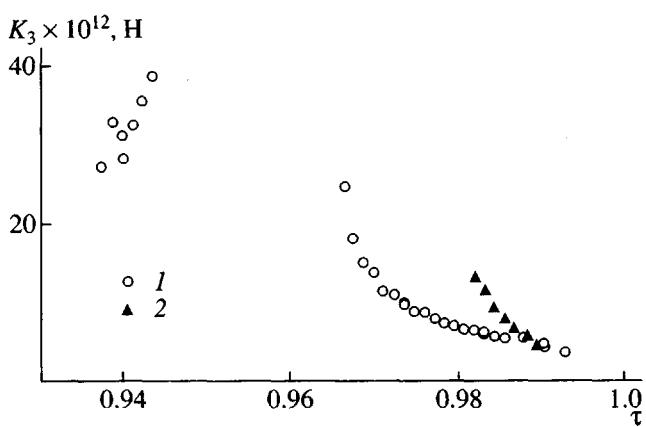


Рис. 6. Зависимость константы упругости продольного изгиба K_3 от относительной температуры τ для 6-ПБН-7 (1) и 6-ПБН-13 (2).

этому деформации продольного изгиба в S_A -фазе невозможны [21]. Вблизи фазового перехода $N \rightarrow S_A$ в нематической фазе может возникнуть предпереходное смектическое упорядочение, что приводит к аномальному возрастанию константы K_3 при приближении к S_A -фазе. В возвратной нематической фазе при понижении температуры происходит постепенное разрушение ближнего смектического порядка, вследствие чего значение K_3 должно уменьшаться. Такие критические температурные зависимости константы K_3 в N - и N_c -фазах ранее наблюдали только для низкомолекулярных жидкких кристаллов [1, 14].

Следовательно, можно сделать вывод, что аномальное поведение K_3 для 6-ПБН-7 и 6-ПБН-13 (рис. 6) объясняется флуктуациями смектического порядка в их нематических фазах. Поскольку температурный интервал возвратной нематичес-

кой фазы 6-ПБН-7 достаточно узкий, в данной фазе всегда существуют зародыши смектического порядка. Поэтому для N , значения K_3 оказались аномально высокими при всех температурах (рис. 6).

В высокотемпературной нематической фазе при достаточном удалении от области перехода $N \rightarrow S_A$, т. е. в области, в которой отсутствует смектическое упорядочение, можно оценить отношение констант K_3/K_1 для 6-ПБН-7. Оказалось, что при $\tau > 0.98$ отношение $K_3/K_1 \sim 1$ и не зависит от температуры. Это несколько больше, чем K_3/K_1 для исследованного ранее гребнеобразного полимера [15]. Поскольку отношение K_3/K_1 весьма чувствительно к размерам и форме молекул нематика [21], последнее, вероятно, связано большей длиной мезогенных групп 6-ПБН- x .

В заключение отметим, что, для 6-ПБН- x величина по крайней мере константы упругости K_1 , как и параметр порядка S , практически не зависят от длины гибкого фрагмента. Следовательно, можно предположить, что силы межмолекулярного ориентационного взаимодействия не изменяются при удлинении спейсера в основной цепи молекул исследованных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cladis P.E. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. № 1. P. 48.
2. Pelzl G., Diele S., Latif I., Weissflog W., Demus D. // Cryst. Res. Techn. 1982. V. 17. № 7. P. K78.
3. Hardouin F., Levelut A.M., Tinh N.H., Sigaud G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1979. V. 56. № 2. P. 35.
4. Губина Т.И., Костромин С.Г., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. Р. 394.
5. Le Barny P., Dubois J.-C., Friedcich C., Noel C. // Polym. Bull. 1986. V. 15. № 4. P. 341.
6. Фрейдзон Я.С., Бойко Н.И., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. Р. 1464.
7. Cladis P.E. // Handbook of Liquid Crystals / Ed. by Demus D., Goosby J., Gray G.W., Spiess H.-W., Vill V. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. V. 2. P. 391.
8. Gubina T.I., Kise S., Kostromin S.G., Talroze R.F., Shibaev V.P., Plate N.A. // Liq. Cryst. 1989. V. 4. № 2. P. 197.
9. Фрейдзон Я.С., Бойко Н.И., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 6. Р. 1419.
10. Костромин С.Г., Шибаев В.П., Geßner U., Cackovic H., Springer J. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. Р. 1566.

11. *Guillon D., Skoulios A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters. 1983. V. 92. № 1. P. 1.
12. *Bose T.R., Ghose D., Roy M.K., Saha M., Mukherju C.D.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 172. P. 1.
13. *Weissflog W., Pelzl G., Wiegeleben A., Demus D.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1980. V. 56. № 9. P. 295.
14. *Иванов С.А., Беляев В.В., Зейналов Р.А., Островский Б.И.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1986. Т. 91. № 2 (8). С. 560.
15. *Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Барматов Е.Б., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1048.
16. *Emmerling U., Diele S., Schmalfuss H., Werner J., Kresse H., Lindau J.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 1529.
17. *Fredericksz V.K., Zolina V.V.* // Z. Kristallogr. 1931. B. 79. № 1–4. S. 255.
18. *Цветков В.Н., Коломиец И.П., Степченков А.С., Алимов С.В., Билибин А.Ю., Скороходов С.С.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 700.
19. *Luckhurst G.R., Smith K.J., Timimi B.A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1980. V. 56. № 10. P. 315.
20. *Figueirinha L., Cruz C., Ribeiro A.C., Tinh N.H.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1992. V. 212. P. 263.
21. *Де Же В.* Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982.
22. *Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Билибин А.Ю.* // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 4. С. 672.
23. *Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Центель Р.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1357.
24. *Филиппов А.П., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Барматов Е.Б., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 391.
25. *Haller I.* // Prog. Sol.-State Chem. 1975. V. 10. Pt. 2. P. 103.
26. *Furuya H., Dries T., Fukermann K., Abe A., Ballauff M., Fischer E.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 18. P. 2122.
27. *Цветков В.Н., Сосновский А.Н.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1943. Т. 13. № 9/10. С. 353.
28. *Rapini A.* // J. phys. (Paris). 1972. V. 33. № 1. P. 237.

The Order Parameter and Orientational Elastic Constants of Reentrant and High-Temperature Nematic Phases of Comb-Shaped Polyesters

A. P. Filippov* and J. Lindau**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Institut für Physik. Chemie, Martin-Luther Universität,
Mußlpforte 1, 06108 Halle, Germany

Abstract—The magnetooptic and elastic properties of the reentrant and common high-temperature nematic phases of comb-shaped polyesters differing in the length of a flexible spacer in the backbone were studied. It was shown that the optical anisotropy Δn and the order parameter S change smoothly, without any jumps at the points of nematic–smectic A–reentrant nematic–smectic C phase transitions. The equilibrium properties of the reentrant nematic phase are qualitatively similar to the properties of the common nematic phase. For the reentrant nematic, the values of the bend elastic constant K_3 were abnormally high. This phenomenon is explained by the existence of the nuclei of the short-range smectic order in this phase. For the reentrant and high-temperature nematics, an increase in the length of a flexible spacer in the backbone of the polymers under study has almost no effect on the values of the order parameter S and the elastic constants K_i .