

УДК 541.64:537.6.535.5

МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

© 2004 г. А. П. Филиппов

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

Рассмотрены магнитооптические свойства ЖК-полимеров, сильно различающихся по архитектуре макромолекул – линейных полимеров, гребнеобразных полимеров с мезогенными ядрами в боковых цепях, гребнеобразных полимеров комбинированной структуры с мезогенными ядрами в основной и боковых цепях. Проанализировано влияние молекулярно-массовых и конформационных параметров и строения мономерного звена ЖК-полимеров на их оптические, ориентационные, упругие и динамические характеристики. Обсуждаются особенности фазового перехода нематик–смектик A в полимерах и поведение высокомолекулярной возвратной нематической фазы. Рассмотрено влияние водородных связей на ориентационно-упругие свойства гребнеобразных ЖК-сополимеров и водородно связанных ЖК-смесей таких сополимеров с низкомолекулярными немезогенными добавками.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение жидких кристаллов в значительной степени определяется высокой чувствительностью мезофаз к воздействию внешних полей. Основы исследования структурных превращений в ЖК-веществах под действием магнитного, электрического или механического полей были заложены Фредериком и Цветковым [1–5]. Предложенные ими и развитые впоследствии [6–8] экспериментальные подходы широко используются для определения важных параметров мезофазы: степени межмолекулярного ориентационного порядка S , оптической анизотропии Δn , констант ориентационной упругости K_i и коэффициентов вязкости.

Константы ориентационной упругости K_i – фундаментальные величины, характеризующие силы межмолекулярного ориентационного взаимодействия в нематике, которые обеспечивают существование дальнего порядка в мезофазе. При этом значения констант упругости весьма чувствительны к форме и размерам молекул жидкого кристалла. Кроме того, информация о модулях упругости K_i оказывается необходимой при анализе возможностей практического использования ЖК-вещества, поскольку их величина и соотношение между ними в значительной степени оп-

ределяют свойства ЖК-материала в тонких слоях и в массе. Однако информация об этих характеристиках для ЖК-полимеров в литературе разрознена и часто труднодоступна. Это затрудняет понимание и общих закономерностей упругих ориентационных деформаций в полимерных нематиках и таких принципиальных фундаментальных проблем, как влияние полимерной цепи и молекулярных параметров на свойства полимеров в анизотропных расплавах. Данное обстоятельство определило основные цели настоящего обзора.

Первым на способность полимеров к мезоморфизму указал В.А. Каргин. В 1941 г. он писал, что "...взаимодействия между большими молекулами будут достаточно велики даже при весьма слабом взаимодействии отдельных звеньев. Следствием этого... может явиться ориентировка таких больших изогнутых молекул в некотором общем направлении..." (цитируется по работе [9]). Спустя 15 лет ЖК-состояние в полимерах было обнаружено в концентрированных растворах полипептидов [10] – лиотропный мезоморфизм. В 1974–75 гг. появились первые сообщения о синтезе и исследованиях термотропных высокомолекулярных жидких кристаллов [11, 12].

К настоящему времени синтезированы сотни ЖК-полимеров, принадлежащих различным химическим классам. Среди термотропно мезогенных полимеров это, например, линейные арома-

E-mail: afil@mail.macro.ru (Филиппов Александр Павлович).

тические полиэфиры [13, 14], гребнеобразные полимеры на основе полиакрилатов, полиметакрилатов и полисилоксанов [15–18], гребнеобразные полимеры комбинированной структуры – с мезогенными ядрами и в основной и в боковых цепях [19, 20]. Особый интерес представляют производные целлюлозы; некоторые из них способны к образованию как термотропных, так и лиотропных ЖК-фаз [21, 22].

Прогресс в области синтеза стимулировал интенсивные исследования свойств высокомолекулярных мезофаз. Их важнейшие цели – выяснение фундаментальных причин возникновения ЖК-упорядочения в полимерах и установление влияния полимерной цепи на свойства высокомолекулярных жидкких кристаллов. По аналогии с низкомолекулярными жидкими кристаллами необходимо также прояснить влияние на физико-химические и технологические характеристики ЖК-полимеров строения макромолекул – структуры и размеров мезогенных ядер и связывающих их гибких фрагментов, природы и строения боковых групп и концевых заместителей, состава сополимеров и т.д. Не менее существенным представляется исследовать специфические нековалентные взаимодействия в полимерных жидкких кристаллах, смешиваемость ЖК-полимеров друг с другом и с различными функциональными материалами.

ОРИЕНТАЦИОННАЯ УПРУГОСТЬ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Теоретическое рассмотрение ориентационных и упругих свойств нематических жидкких кристаллов

Жидкие кристаллы имеют своеобразные упругие свойства. В ЖК-веществах деформации сжатия и растяжения, как и во всех жидкостях, очень малы. Деформация сдвига приводит к течению в результате проскальзывания одних слоев жидкости относительно других. Иначе говоря, в жидкких кристаллах невозможно создать статическую деформацию, связанную с перемещением центров тяжести частиц. Поэтому упругость в обычном понимании слова жидким кристаллам не свойственна. Единственно значимыми деформациями в ЖК-веществе являются нарушения равновесного распределения ориентаций длинных осей молекул.

В общем виде теорию ориентационной упругости нематических *N* жидкких кристаллов разра-

ботал Frank [23]. Прежде чем переходить к ее рассмотрению, необходимо кратко остановиться на молекулярно-статистическом описании ЖК-состояния. Анизотропные свойства мезофазы во многом определяются тем, что длинные оси анизометричных молекул ориентированы преимущественно вдоль некоторого направления, которое принято характеризовать единичным вектором \mathbf{n} – директором. В качестве меры дальнего ориентационного порядка Цветков предложил использовать безразмерный параметр S [24]

$$S = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2, \quad (1)$$

где θ – угол между длинной осью молекулы и директором. Усреднение ведется по всему ансамблю. В идеальном кристалле $S = 1$, в изотропной фазе $S = 0$.

Теоретически параметр порядка можно вычислить, если известна потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия W_{int} . Однако при этом возникают серьезные трудности, связанные, в частности, с тем, что в случае анизотропных жидкостей энергия W_{int} зависит от параметра S . Продуктивным оказался подход Maier и Saupe [25], которые рассмотрели жидкий кристалл, состоящий из стержнеобразных молекул. В межмолекулярном взаимодействии они учитывали только дисперсионные силы, а силами отталкивания и взаимодействием постоянных диполей пренебрегали; считали, что молекулы находятся в основном энергетическом состоянии; в приближении среднего поля полагалась сферическая симметрия среды.

Полученные Maier и Saupe соотношения качественно верно описывают зависимость параметра порядка S от температуры T . В первом приближении эта зависимость может быть представлена формулой $S \approx (1 - 0.98T/T_{N-I})^{0.22}$, где T_{N-I} – температура перехода нематик–изотропная *I* фаза. Это соотношение является универсальным для всех веществ и, естественно, не согласуется количественно с экспериментальными данными. Тем не менее нередко достаточно пользоваться оценками S , исходя из теоретической кривой Maier-Saupe. Что касается экспериментального определения параметра S , то наиболее часто используются методы ЯМР ^2H и широкополосной ПМР-спектроскопии, а также методы диамагнитной анизотропии и двойного лучепреломления.

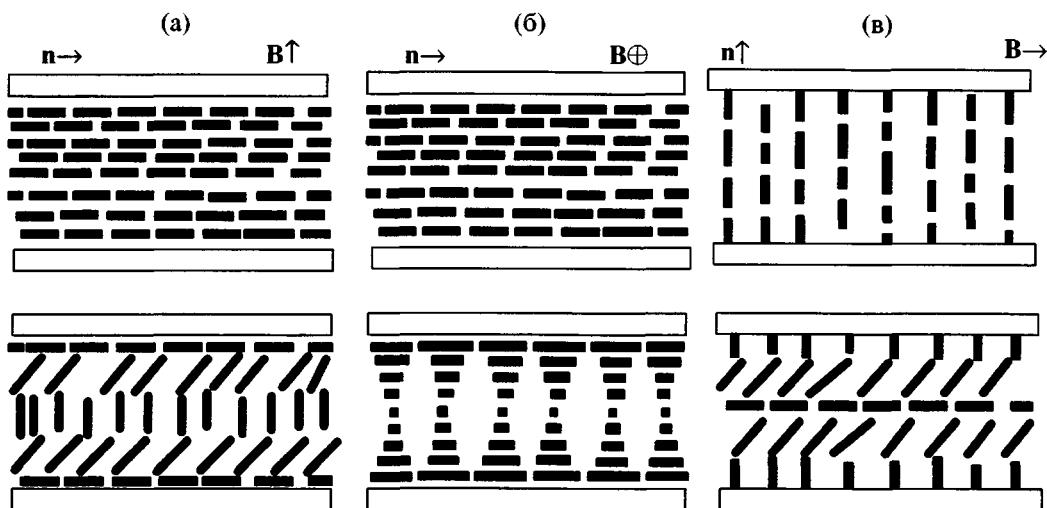


Рис. 1. Простейшие случаи взаимной ориентации директора и магнитного поля при изучении переходов Фредерикса: деформации поперечного изгиба (а), кручения (б) и продольного изгиба (в). Вверху – исходная деформация, внизу – деформации при напряженности поля, превышающей критическую.

Ориентационная упругость рассмотрена Frank в рамках континуальной теории нематического состояния, основы которой заложили Oseen [26, 28] и Zocher [29, 30]. Им получено уравнение для плотности свободной энергии F_{el} , связанной с деформацией ориентации директора \mathbf{n} [23]

$$F_{el} = [K_1(\operatorname{div} \mathbf{n})^2 + K_2(\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n})^2 + K_3(\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})^2]/2 \quad (2)$$

Это соотношение является основой для описания практически всех магнито- и электрооптических явлений в нематических жидкких кристаллах. Первый член в правой части уравнения (2) описывает деформацию поперечного изгиба (K_1 – константа упругости поперечного изгиба), второй – деформацию кручения (K_2 – константа кручения) и третий – деформацию продольного изгиба (K_3 – константа упругости продольного изгиба).

Если жидкий кристалл подвергается воздействию внешнего поля, то его плотность свободной энергии изменяется на дополнительную величину F_f . В случае магнитного поля

$$F_f = -\mu_0^{-1} \Delta \chi (\mathbf{B} \cdot \mathbf{n})^2/2, \quad (3)$$

где \mathbf{B} – вектор магнитной индукции, $\Delta \chi$ – удельная диамагнитная анизотропия нематика, μ_0 – магнитная проницаемость вакуума. Величина F_f зависит от взаимной ориентации \mathbf{B} и \mathbf{n} . Соответственно при заданном поле \mathbf{B} директор \mathbf{n} будет изменяться, минимизируя общую свободную энергию. Ди-

амагнитная анизотропия большинства нематических жидкких кристаллов положительна $\Delta \chi > 0$, следовательно, F_f будет максимальна, когда все оси молекул выстраиваются вдоль поля. Экспериментально это явление переориентации было открыто Фредериксом.

На рис. 1 приведены три основные геометрии наблюдения эффекта Фредерикса, соответствующие деформациям поперечного и продольного изгибов и кручения. Стого говоря, только в последнем случае (рис. 1б) имеет место чистая деформация кручения, и в расчет входит только один модуль упругости K_2 . В геометрии “а” или “в” только при минимальных отклонениях директора реализуются чистые деформации поперечного и продольного изгибов с константами K_1 и K_3 . При больших полях (отклонениях директора) в этих геометриях деформации являются комбинациями поперечного и продольного изгибов и при теоретическом описании используются оба модуля K_1 и K_3 .

Используя соотношения (2) и (3), можно получить уравнение для свободной энергии, решение которого предсказывает пороговый характер деформации (см., например, работу [31]). При этом минимальное (критическое) магнитное поле B_{cr} , при котором возможна деформация в слое нематика толщиной z_{cr} , определяется соотношениями

$$B_{cr} = \pi \mu_0^{1/2} z_{cr}^{-1} (K_i / \Delta \chi)^{1/2}, \quad (4)$$

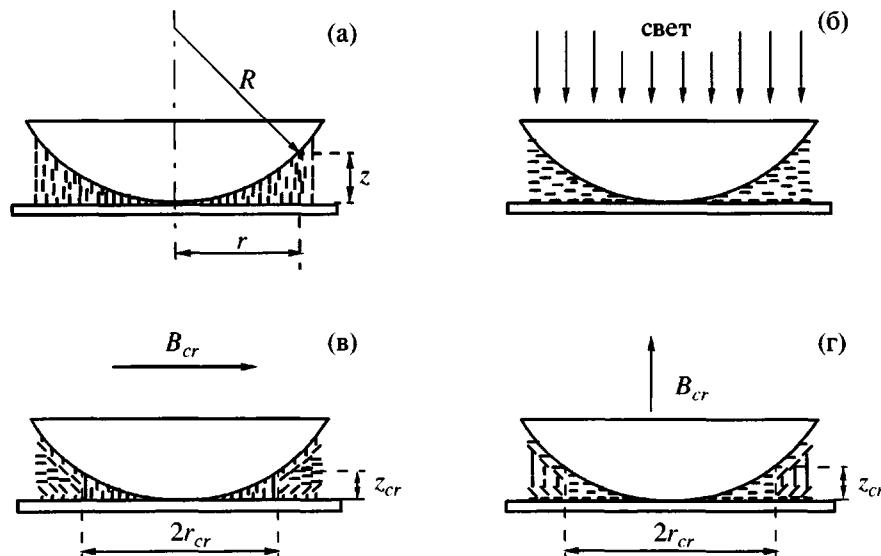


Рис. 2. Схема плосковогнутых гомеотропного (а, в) и планарного (б, г) слоев нематика в отсутствие (а, б) и в присутствии (в, г) деформирующего магнитного поля B_{cr} в экспериментах Фредерикса и Цветкова.

где $i = 1$ для деформации поперечного изгиба (рис. 1а), $i = 2$ для деформации кручения (рис. 1б) и $i = 3$ для деформации продольного изгиба (рис. 1в). Для порогового перехода Фредерикса в электрическом поле справедливы соотношения, подобные уравнениям (4), в которых магнитные переменные заменены электрическими.

Отметим, что в выражении (2) учтены только члены, относящиеся к объемной упругой энергии нематика. Nehring и Saupe [32] рассмотрели более общий случай, учитывая поверхностную упругую энергию. При таком подходе в уравнение (2) следует добавить члены с "поверхностными" коэффициентами упругости K_{12} , K_{13} , K_{23} и K_{24} . Некоторые из них (например, K_{13} и K_{24}) могут быть определены экспериментально. По порядку величины эти константы близки к "объемным" модулям, однако при трактовке получаемых результатов возникают серьезные проблемы, а сами данные весьма противоречивы [33].

Экспериментальная методика

При исследовании ориентационных упругих деформаций в низкомолекулярных нематиках обычно используют ячейки типа "сандвич", т.е. изучают слои вещества, помещенного между поверхностями плоских стекол (рис. 1) [31, 33]. Однако в случае термотропных ЖК-полимеров часто не удается получить однородно ориентирован-

ные плоскопараллельные слои достаточной толщины (более 10 мкм). При исследовании магнитооптических свойств нематических полимеров часто оказывается более удобным использовать классический метод пороговых переходов Фредерикса. При этом изучают клинообразные плосковогнутые слои жидкого кристалла: исследуемое вещество помещают в зазор между плоской и сферической поверхностями кварцевых стекол (рис. 2). В препарате за счет взаимодействия жидкого кристалла с подложкой получают однородную ориентацию. Под действием внешнего (например, магнитного) поля исходная ориентация может быть нарушена. Деформации регистрируют оптическим методом: образец наблюдают в поляризационный микроскоп в параллельных лучах монохроматического света, нормальных плоскости слоя. Картину образца фиксируют на фотопленку (рис. 3).

В отсутствие деформирующего поля поляризационно-микроскопические картины планарных слоев представляют собой систему концентрических колец, линий равной толщины (рис. 3а). Для них оптическая разность хода δ кратна длине волны света λ . Соответственно легко определить двойное лучепреломление Δn нематика

$$\Delta n = n_e - n_0 = m\lambda/z, \quad (5)$$

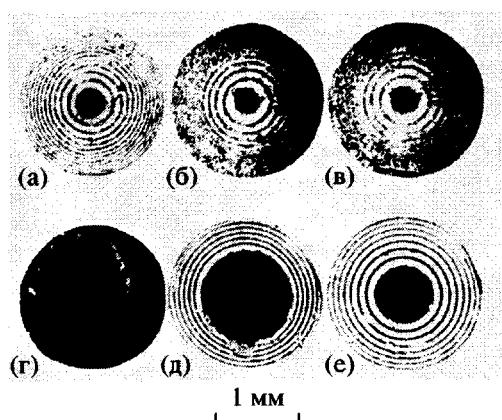


Рис. 3. Поляризационно-микроскопические картины плосковогнутого планарного (а–в) и гомеотропного (г–е) слоев нематика в отсутствие (а, г) и в присутствии (б, в, д, е) деформирующего поля. Фотографии получены в работе [34] для нематического димера при температуре 399 К и напряженности магнитного поля $H = 950$ (б), 2000 (в), 640 (д) и 1880 кА/м (е).

где m – номер кольца, отсчитываемый от центра препарата, а n_e и n_0 – показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей.

Как видно на рис. 3, возникающие в полимерном нематике под действием магнитного поля ориентационные деформации носят четко выраженный пороговый характер: существует критическая граница, отделяющая деформированную область препарата от недеформированной. В соответствии с законом Фредерикса (соотношение (4)), при усилении магнитного поля радиус критической границы r_{cr} уменьшается, что отражает уменьшение критической толщины z_{cr} . При этом произведение $z_{cr}B_{cr}$ остается постоянным и определяет отношение соответствующей константы упругости K_1 к диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$ единицы объема нематика.

Часто для исследуемого жидкого кристалла не удается получить и планарную и гомеотропную текстуры. Следовательно, непосредственное измерение одной из констант K_1 или K_3 становится невозможным. В таком случае привлекают выводы теории Saupe [35], что позволяет определить значение отношения K_3/K_1 по экспериментальным исследованиям только одного типа деформации. В рассматриваемой методике с этой целью используют интерференционные картины, возникающие при деформациях гомеотропных слоев. Двойное лучепреломление Δn^* деформиро-

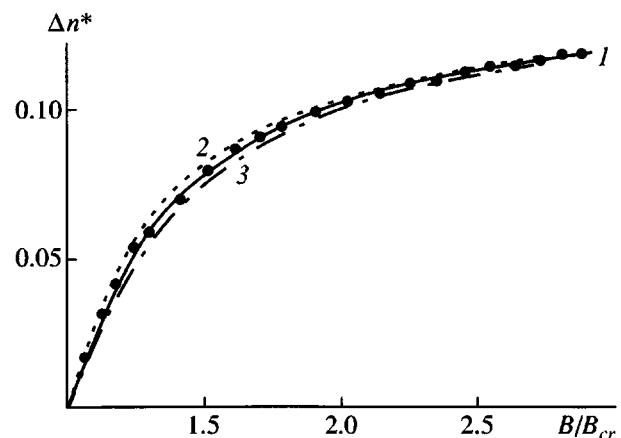


Рис. 4. Экспериментальные и теоретические зависимости Δn^* от B/B_{cr} для димера [34] при 370 К. Точки – экспериментальные данные; теоретические кривые построены при $K_3/K_1 = 1.20$ (1), 1.35 (2) и 1.05 (3).

ванного слоя нематика с толщиной z зависит от индукции B приложенного магнитного поля (рис. 4). Уменьшение значений Δn^* в области малых B/B_{cr} отражает неполную переориентацию директора в слабых полях. При увеличении индукции магнитного поля угол переориентации директора ϕ увеличивается, и при больших B/B_{cr} директор становится практически параллельным направлению поля. При этом эффективное двойное лучепреломление Δn^* стремится к предельному значению, определяющему оптическую анизотропию нематика Δn .

Saupe показал, что при увеличении B от критического значения B_{cr} до $B \rightarrow \infty$ изменение эффективного двойного лучепреломления Δn^* слоя нематика с толщиной z описывается соотношением

$$\frac{\Delta n^*}{n_0} = 1 - \frac{2B_{cr}}{\pi B} \times \int_0^{\pi/2} \left[\frac{1 + (K_1/K_3 - 1) \sin^2 \phi_m \sin^2 \psi}{(1 - \sin^2 \phi_m \sin^2 \psi)(1 + v \sin^2 \phi_m \sin^2 \psi)} \right]^{1/2} d\psi \quad (6)$$

Здесь $\sin \psi = \sin \phi / \sin \phi_m$ и $v = (n_0^2 - n_e^2)/n_e$, а максимальная величина угла переориентации ϕ_m определяется выражением

$$\frac{\pi B}{2B_{cr}} = \int_0^{\pi/2} \left[\frac{1 + (K_1/K_3 - 1) \sin^2 \phi_m \sin^2 \psi}{1 - \sin^2 \phi_m \sin^2 \psi} \right]^{1/2} d\psi \quad (7)$$

Сопоставление экспериментальных зависимостей Δn^* от B/B_{cr} с теоретическими соотношениями (6)–(7) позволяет определить величину K_3/K_1 (рис. 4).

Используя интерференционные картины деформированного слоя нематика, можно проследить динамику установления равновесной деформации после быстрого изменения напряженности магнитного поля и определить значение вращательной вязкости жидкого кристалла γ_1 . С этой целью анализируется зависимость эффективного двойного лучепреломления Δn^* от времени t , которая отражает изменение ориентации директора во времени. Теоретическое рассмотрение [36] показало, что для нематиков с небольшой оптической анизотропией ($\Delta n/n_0 < 0.15$) при небольших деформациях значение Δn^* изменяется после быстрого включения (или выключения) магнитного поля экспоненциально. Постоянная времени τ_1 определяется формулой

$$\tau_1^{-1} = \mu_0^{-1} (\Delta\chi/\gamma_1) (B^2 - B_{cr}^2) \quad (8)$$

Отметим, что для деформаций продольного и поперечного изгибов следует говорить о кажущейся вязкости γ_1^* . Величина γ_1^* меньше истинного коэффициента вращательной вязкости γ_1 и сильно зависит от B . Уменьшение вязкости обусловлено влиянием так называемых обратных потоков, т.е. гидродинамическим течением, вызванным деформацией ориентации. Влияние обратных потоков проявляется тем сильнее, чем больше возмущения [36]. Для небольших возмущений при $B/B_{cr} \rightarrow 1$ противотоки, уменьшающие вязкость, невелики и относительные изменения γ_1^* с B/B_{cr} пренебрежимо малы. При этом динамика переориентации становится подобной простейшему случаю деформации чистого кручения [36]. Следовательно, при анализе экспериментальных результатов необходимо использовать значения вязкости γ_1^* , полученные путем экстраполяции τ_1 к значениям магнитного поля $B/B_{cr} \rightarrow 1$.

Величинами, экспериментально определяемыми при исследовании ориентационных упругих деформаций методом пороговых переходов Фредерикса, являются отношения констант упругости или вращательной вязкости к удельной ди-

магнитной анизотропии – $K_i/\Delta\chi$ и $\gamma_1^*/\Delta\chi$. Чтобы получить значения самих модулей ориентационной упругости и вращательной вязкости, необходимо знать величину $\Delta\chi$. Экспериментальное измерение $\Delta\chi$ остается трудной задачей даже для низкомолекулярных нематиков. Для полимеров задача еще более усложняется вследствие большой длительности ориентационных процессов. Диамагнитную анизотропию можно достаточно надежно оценить по методу, предложенному Цветковым [37], считая, что мольная диамагнитная анизотропия нематика $\Delta\chi_\mu$ определяется в основном вкладом сильно анизотропных (например, фениленовых) групп в его молекулах. В отличие от случая двойного лучепреломления подобная оценка обычно приводит к хорошему соответствуию с экспериментальными данными, что связано прежде всего с отсутствием проблем внутреннего поля и сопряжения цепи. Сказанное подтверждается сопоставлением вычисленных и определенных экспериментально значений $\Delta\chi$; их различие обычно не превышает 15% [38].

Как уже указывалось, для количественного изучения ориентационных упругих деформаций методом пороговых переходов Фредерикса необходимо образование текстур с однородно направленным по объему образца директором. Его ориентация задается за счет взаимодействия поверхностного слоя нематика с подложкой. Характер ориентации директора зависит от природы как ЖК-соединения, так и подложки [39–42]. Ориентирующие свойства стекол определяются способом обработки. Очистка их поверхностей травлением в кислотах приводит к образованию гомеотропных текстур, а травление в щелочах или отжиг при высоких температурах способствует возникновению планарной ориентации. Для создания ориентированного поверхностного слоя жидкого кристалла часто используют поверхностью активные вещества, например, лецитин и цетилтриглицерил бромид [39, 40].

Многие стороны процесса получения однородных образцов не вполне ясны из-за сложного сочетания различных факторов, и даже в случае низкомолекулярных жидкких кристаллов “можно говорить об “искусстве” получения определенных граничных условий” [39]. Ситуация еще более усложняется для полимеров, что является одной из причин относительно небольшого числа

работ, посвященных изучению ориентационных деформаций в их N -фазе. Следует еще раз отметить важную роль клиновидных плосковогнутых слоев. В условиях обычных плоских ячеек (рис. 1) однородные текстуры ЖК-полимеров обычно удается получить только в очень тонких слоях с толщиной до 10 мкм. При одинаковой подготовке стекол образование однородных текстур в плосковогнутых слоях происходит при толщине, на порядок большей, чем в случае плоскопараллельных слоев. Вероятно, формирование однородных текстур в тонких (z до 5 мкм) плосковогнутых слоях полимерных жидких кристаллов способствует их "распространению" на большую толщину. Этот вопрос требует, однако, специальных исследований.

При выводе соотношений, описывающих основные закономерности переходов Фредерикса, предполагается, что на поверхности жидкого кристалла имеет место сильное сцепление вещества с подложкой. На практике такое условие выполняется далеко не всегда. Влияние поверхностной энергии W_s можно охарактеризовать экстраполяционной длиной b , которую можно рассматривать как дополнительное расстояние, на которое следует увеличить толщину слоя нематика, чтобы поверхность со слабым сцеплением "заменить" на поверхность с $W_s = \infty$. Поэтому при слабом сцеплении деформации в поле B_{cr} будут соответствовать эффективной толщине $z_{cr} + b$, а не толщине z_{cr} . Это приводит к уменьшению измеряемой величины $z_{cr}B_{cr}$ и соответственно значения $K_i/\Delta\chi$. Другими словами, проводя измерения при разных значениях z_{cr} и B_{cr} , можно оценить характер сцепления жидкого кристалла с поверхностью подложки: если произведение $z_{cr}B_{cr}$ не зависит от толщины слоя, то можно говорить о сильном сцеплении [39].

Помимо слабого сцепления источником ошибок может также служить не строго перпендикулярная ориентация магнитного поля по отношению к невозмущенной ориентации директора [7, 8]. Это приводит к уменьшению измеряемых значений констант K_i , которое тем больше, чем больше толщина слоя. Следовательно, ошибку в ориентации образца также легко зафиксировать, проводя измерения при нескольких различных напряженностях деформирующего поля.

Большая длительность процессов переориентации ЖК-полимеров накладывает дополнительные условия на проведение эксперимента. Для получения надежных количественных результатов определения равновесных ориентационных и упругих характеристик высокомолекулярных нематиков всегда необходимо исследовать динамику установления деформации во времени. Это позволяет убедиться в том, что анализируются установившиеся, стабильные во времени, картины деформации.

Влияние структуры молекул на магнитооптические свойства нематиков

Накопленный к настоящему времени обширный экспериментальный материал, касающийся ориентационной упругости низкомолекулярных нематиков [31, 33, 43], позволяет сделать следующие заключения.

1. Практически для всех соединений значения модулей упругости N -фазы близки по порядку величины: $K_i \sim 10^{-11}$ Н.
2. Константа K_2 всегда меньше двух других модулей. Обычно $0.5 < K_2/K_1 < 0.8$ и $0.5 < K_3/K_1 < 3.5$.
3. Упругие константы сильно зависят от температуры. В точке фазового перехода $N - I$ модули упругости скачкообразно увеличиваются от нуля и затем монотонно возрастают при понижении температуры.
4. Нет никаких данных, указывающих на влияние поляризуемости и дипольного момента молекул нематика на значения модулей упругости.
5. Константы упругости K_1 и K_3 сильно зависят от размеров и формы молекул. Для жидких кристаллов с жесткими стержнеобразными молекулами величина K_3/K_1 изменяется в том же направлении, что и отношение L/D , где L и D – длина и толщина молекул. В первом приближении $K_3/K_1 \sim L/D$. Наличие гибких концевых групп меняет рассматриваемую зависимость. В данном случае K_3/K_1 обычно уменьшается при удлинении этих групп, т.е. при росте L/D . Отметим, что увеличение анизометрии жесткого мезогенного ядра молекул при сохранении размеров концевых групп приводит обычно к заметному возрастанию анизотропии упругости K_3/K_1 .

6. Изменение модуля кручения K_2 при вариации размеров и формы молекул обычно весьма незначительно.

Попытки создания молекулярной теории ориентационной упругости жидких кристаллов предпринимались давно. Первое молекулярно-статистическое описание предложил Цветков [44], который рассматривал тепловые вращательные колебания молекул как элементарную деформацию упорядоченной структуры. Saupe [45] и Gruler [46] вычислили модули упругости на основе молекулярной теории среднего поля. Оказалось, что зависимость K_i от T определяется изменением с температурой параметра порядка S и мольного объема V_m :

$$K_i = C_i V_m^{-7/3} S^2, \quad (9)$$

где C_i – приведенные модули упругости, которые практически не зависят от температуры. Уравнение (9) качественно верно описывает изменение модулей упругости с температурой, однако для большинства нематиков не наблюдается квадратичной зависимости констант упругости от параметра порядка. При этом закон $K_i \sim S^2$ выполняется тем хуже, чем сильнее отличается от единицы анизотропия упругости K_3/K_1 [31, 33, 39, 43]. Кроме того, полученное Saupe и Gruler соотношение между модулями $K_1 : K_2 : K_3 = 5 : 11 : 5$ и его независимость от температуры также противоречат экспериментальным данным.

В работах [47, 48] константы упругости были вычислены для системы жестких сфераоцилиндров:

$$\begin{aligned} (K_1 - \langle K \rangle)/\langle K \rangle &= 1 + \Delta - 3\Delta'(\langle P_4 \rangle/\langle P_2 \rangle) \\ (K_2 - \langle K \rangle)/\langle K \rangle &= 1 - 2\Delta - \Delta'(\langle P_4 \rangle/\langle P_2 \rangle) \\ (K_3 - \langle K \rangle)/\langle K \rangle &= 1 + \Delta + 4\Delta'(\langle P_4 \rangle/\langle P_2 \rangle) \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $\langle K \rangle = (K_1 + K_2 + K_3)/3$ – средний модуль упругости, $\langle P_2 \rangle = S = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle/2$ и $\langle P_4 \rangle = \langle 35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 \rangle$ – средние значения второго и четвертого полиномов Лежандра соответственно. Параметры Δ и Δ' определяются потенциалом межмолекулярного взаимодействия. Для сфераоцилиндров, между которыми отсутствуют силы

притяжения, Priest [47] получил следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \Delta &= (2R_f^2 - 2)/(7R_f^2 + 20) \\ \Delta' &= (9/16)(3R_f^2 - 8)/(7R_f^2 + 20), \end{aligned} \quad (11)$$

где параметр асимметрии формы $R_f = (L - D)/D$. Результат, близкий к выражениям (10), (11), получен в более строгой теории ориентационной упругости жестких сфераоцилиндров, в которой используется приближение абсолютного локального ориентационного порядка в анизотропной жидкости [49].

Зависимости модулей упругости от формы молекул, описываемые уравнениями (10) и (11), качественно согласуются с экспериментальными данными для нематиков с жесткими стержнеобразными молекулами [33]. При переходе к молекулам с гибкими концевыми группами исчезает даже качественное соответствие между результатами эксперимента и предсказаниями рассматриваемых теорий. Для таких нематиков, как указывалось выше, увеличение длины гибких фрагментов сопровождается уменьшением K_3/K_1 , при этом обычно модуль поперечного изгиба K_1 растет, в то время как константа продольного изгиба K_3 уменьшается [33]. Часто наблюдается эффект четности: значения K_3/K_1 для гомологов с нечетным числом атомов в концевой группе больше, чем такие для соседних четных гомологов [50]. Эффект четности обнаружен также для модулей упругости нематических димеров и тримеров [51, 52].

Ясно, что одной из причин данного несоответствия может быть отличие формы реальных молекул от жесткой стержнеобразной. Концевые группы приводят к искривлению молекул, их форма становится бананоподобной. С другой стороны, наличие таких групп заметно повышает гибкость молекул. Теории, учитывающие кривизну молекул и уменьшение их жесткости, предложили Gruler [53] и Helfrich [54]. Ими введены поправки в те члены уравнения (2), которые описывают деформации поперечного и продольного изгибов. Эти поправки важны в случае, когда молекулы нематика имеют бананоподобную или конусообразную форму. Показано, что искривление молекул понижает модуль продольного изгиба K_3 , а для нематиков с конусообразными молекулами следует ожидать уменьшения кон-

станты K_1 . Рассматриваемые теории относительно просто и наглядно объясняют обнаруженные экспериментальные закономерности, однако и в данном случае имеет место только качественное соответствие между теорией и экспериментом.

В заключение параграфа кратко остановимся на оптических и магнитных свойствах низкомолекулярных жидкых кристаллов.

Вследствие наличия дальнего ориентационного порядка жидкые кристаллы являются оптически анизотропными средами. Нематики и смектики A оптически одноосны и характеризуются положительной анизотропией. Двойное лучепреломление Δn жидких кристаллов может достигать весьма больших значений (до 0.4). Отметим, что среди твердых кристаллических веществ самым большим двойным лучепреломлением обладают кристаллы нитрата натрия, для которых $\Delta n \approx 0.25$. Как правило, в видимой области спектра ЖК-соединения прозрачны; края собственного поглощения нематиков лежат обычно в области 300–400 нм [43]. Температурная зависимость оптической анизотропии нематиков Δn обусловлена изменением с температурой степени межмолекулярного ориентационного порядка S , так как двойное лучепреломление Δn является однозначной функцией параметра порядка S [24]. Абсолютная величина Δn связана с анизотропией поляризуемости молекул $\Delta \alpha$, которая в значительной степени определяется их структурой. Поляризуемость существенно увеличивают цепи сопряжения в молекулах, в частности фениленовые и пиридиновые циклы. Включение в молекулу колец с ненасыщенными связями уменьшает Δn . Оптическая анизотропия падает также с ростом длины гибких групп, например алкильных. При этом часто наблюдается эффект четности [39].

Как и большинство неорганических веществ, жидкие кристаллы являются обычно диамагнетиками [39]. Удельная диамагнитная анизотропия нематиков $\Delta \chi$ обычно положительна, и по порядку величины $\Delta \chi \sim 10^{-6}$. Поскольку молекулярный диамагнетизм очень мал, можно пренебречь взаимодействием между молекулярными магнитными моментами и приравнять внутреннее поле к макроскопическому. Поэтому диамагнитная анизотропия $\Delta \chi$ является очень удобной мерой параметра порядка S , несмотря на серьезные экспериментальные трудности в определении абсолют-

ной величины и температурной зависимости $\Delta \chi$ [24, 39, 43]. Диамагнетизм обусловлен изменениями в прецессии электронов вокруг ядер под влиянием магнитного поля, что приводит к наведенному магнитному моменту, который взаимодействует с вызвавшим его полем. Атомные восприимчивости изотропны, и для молекул следует ожидать небольшие значения анизотропии восприимчивости. Однако в ароматических системах $\Delta \chi$ относительно велика. Это качественно можно объяснить наличием кольцевых токов, образованных делокализованными π -электронами бензольного кольца. В таком случае диамагнитная анизотропия $\Delta \chi$ положительна и увеличивается практически пропорционально числу бензольных колец в молекулах жидкого кристалла [37, 39]. Относительно большой отрицательный вклад в $\Delta \chi$ вносят тройные связи или циклогексановые группы. Сочетание в жидким кристалле различных структурных элементов позволяет достаточно легко и в широком интервале изменять его диамагнитную анизотропию, что имеет большое практическое значение, поскольку многие технические характеристики ЖК-материала определяются величиной $\Delta \chi$.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖК-УПОРЯДОЧЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

Многие аспекты ЖК-упорядочения в полимерах подробно исследованы теоретически. При этом использованы различные подходы для описания межмолекулярных взаимодействий в ЖК-полимере (решеточный подход Flory [55], метод Onsager [56], приближение самосогласованного среднего поля Maier–Saupe [25]) и для описания механизмов гибкости макромолекул (модель Куна, персистентная цепь, поворотно-изомерная модель).

В работах [57–59] в рамках метода Onsager предложен общий подход, позволяющий исследовать ЖК-упорядочение в полимерных растворах и расплавах. Показано, что для длинных персистентных и свободносочлененных цепей в точке перехода изотропная фаза–жидкий кристалл (LC) параметр ориентационного порядка S растет с повышением жесткости. С другой стороны, параметр S слабо изменяется при увеличении длины L макромолекул от значений $L/a \sim 2$ до ∞ (a – персистентная длина); заметная зависимость S от L проявляется только при $L < a$.

Качественно подобные результаты получены в приближении самосогласованного поля [60–63]. Показано, что заметная зависимость температуры T_{I-LC} фазового перехода $I-LC$ от ММ сохраняется вплоть до значений $L/a \sim 15$ [63]. Для жесткоцепных полимеров теории предсказывают также уменьшение T_{I-LC} с увеличением гибкости макромолекул [64].

Большинство макромолекул термотропных полимеров состоит из жестких мезогенных групп и связывающих их гибких фрагментов (спейсеров). В таких системах ЖК-порядок возникает только при определенных соотношениях долей гибких участков и жестких групп [65]. При этом наличие межмолекулярного ориентирующего поля может привести к упорядочению и “ожестчению” гибких фрагментов и соответственно к значительному изменению конформации макромолекул в ЖК-расплаве.

Теория ориентационной упругости полимерных жидкких кристаллов подробно разработана для лиотропных систем [66–69]. Константы упругости сильно зависят от длины полимерной цепи и от распределения жесткости вдоль контура макромолекулы. В предельном случае атермического раствора абсолютно жестких стержней константа поперечного изгиба $K_1 \sim L$, константа кручения $K_2 = K_1/3$ и модуль продольного изгиба $K_3 = K_1/(1-S)$, т.е. $K_3 \gg K_1 > K_2$, поскольку для такой системы $S \rightarrow 1$ [69].

Для раствора длинных сильно упорядоченных персистентных макромолекул модуль упругости поперечного изгиба K_1 быстро увеличивается при удлинении молекулы, в то время как константы упругости продольного изгиба K_3 и кручения K_2 изменяются не столь значительно [66, 69]. Для персистентных молекул конечной длины константа K_1 экспоненциально убывает при укорочении молекул, а модули K_2 и K_3 практически не изменяются при уменьшении отношения $L/2a$ от ∞ до 1 [69]. Аналогичное поведение модулей упругости следует ожидать и для расплава длинных персистентных макромолекул [67].

Теоретическое рассмотрение гидродинамических свойств ЖК-полимеров показывает, что макромолекулярно-массовая зависимость коэффициента вращательной вязкости полимерного нематика γ_1 может быть описана общим соотношением

$$\gamma_1 \sim M^b \quad (12)$$

Значение показателя степени b определяется как жесткостью полимерной цепи и ее конформацией, так и характером упаковки макромолекул в ЖК-расплаве. Наибольшее значение $b = 6$ предсказывается для жестких стержнеобразных молекул [70, 71]. При переходе к полужестким полимерам следует ожидать уменьшения показателя степени до $b = 2$ для расплава вытянутых макромолекул [67, 68]. Нарушения вытянутой конформации приводят к значению $b = 1$ [67]. В случае гибкоцепных полимеров, где существенную роль играют переплетение и зацепление молекулярных клубков, $b = 3$ [67].

ЛИОТРОПНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Тот факт, что полимерные нематики могут быть переориентированы электрическим и магнитным полями, известен достаточно давно [72, 73]. Вместе с тем до недавнего времени число работ, посвященных изучению ориентационных упругих деформаций в ЖК-полимерах, было ограниченным. Причиной этого являются серьезные экспериментальные трудности, и прежде всего проблемы получения достаточно толстых однородно ориентированных слоев полимерных нематиков. Ситуация несколько лучше для лиотропных полимерных систем [73], однако и здесь информация ограничена, и часто данные разных авторов противоречат друг другу.

Абсолютные значения модулей упругости K_i для лиотропных полимеров изменяются в очень широких пределах от 10^{-15} до 10^{-11} Н. Константы K_i зависят от ММ полимера, от его концентрации в растворе и от типа системы полимер–растворитель. Наиболее полная информация имеется о константе кручения K_2 [74–78]. Исследования индуцированного внешними полями перехода холестерик–нематик в растворах поли- γ -бензилглутамата (ПБГ) в различных растворителях [74–76] показали, что при переходе от неполярного диоксана к полярным дихлорметану и хлороформу значение K_2 увеличивается почти на порядок. Аналогичный результат получен для модуля кручения K_2 нематических растворов ПБГ [77]. По мнению авторов цитируемых работ, увеличение константы K_2 связано с тем, что в ориентационном взаимодействии макромолекул ПБГ существенную роль играют полярные молекулы растворо-

рителя, в системе которых возможно возникновение некоторого упорядочения.

Весьма противоречивы результаты, касающиеся молекулярно-массовой зависимости K_2 . С одной стороны, модуль K_2 возрастает в 9 раз при повышении ММ холестерического ПБГ от 1.7×10^5 до 3.1×10^5 [76]. Такое изменение согласуется с предсказаниями теории ориентационной упругости для жестких сфероцилиндров [48]. Однако при переходе от образца ПБГ с $M = 3.1 \times 10^5$ к образцу с $M = 5.4 \times 10^5$ значение K_2 возрастает на два порядка [78], тогда как теория предсказывает увеличение только в десять раз. При этом автор работы [78], еще раз обращает внимание на влияние полярности растворителя.

С другой стороны, для лиотропных нематиков модуль кручения убывает с повышением ММ [77]: для ПБГ при изменении ММ от 7.0×10^4 до 29.6×10^4 величина K_2 уменьшается в 2 раза, что нельзя объяснить в рамках теорий упругих свойств для жестких стержней [48] и для лиотропных систем червеобразных молекул [67, 69]. Вероятно, при анализе упругих характеристик этих систем следует учитывать гибкость макромолекул ПБГ и изменение их конформации при увеличении ММ [77].

Более наглядно влияние гибкости макромолекул на ориентационную упругость проявляется при сопоставлении значений констант упругости продольного K_3 и поперечного K_1 изгибов. Несмотря на значительные расхождения в абсолютных цифрах, для анизотропных растворов полимеров с конечной жесткостью, как правило, $K_3/K_1 \ll 1$, и при увеличении ММ анизотропия упругости K_3/K_1 резко уменьшается [77, 78]. Например, для ПБГ в диоксане $K_1/K_3 \sim 2.7$ при $M = 7.0 \times 10^4$ и $K_1/K_3 \sim 30$ при $M = 29.6 \times 10^4$. Таким образом, наблюдается качественное соответствие с предсказаниями теории упругих свойств ЖК-растворов персистентных упорядоченных молекул. Для модельной системы вирус табачной мозаики–вода Meyer получил $K_3/K_1 = 8.8$ [79]. Этот результат не представляется неожиданным, так как вирус табачной мозаики можно рассматривать как абсолютно жесткую палочку.

Все модули упругости K_i увеличиваются при понижении температуры [73], однако вид температурных зависимостей K_i изменяется при переходе от одной системы к другой, и остается непо-

нятным, какую роль при этом играют полярность растворителя, концентрация полимера или жесткость его макромолекул.

ТЕРМОТРОПНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НЕМАТИКИ

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал о возникновении ЖК-упорядочения в высокомолекулярных соединениях и закономерностях фазовых переходов $I-LC$. Для всех полимеров, исследования которых проводились в широком интервале ММ, обнаружена зависимость температуры T_{I-LC} от ММ. В олигомерной области T_{I-LC} быстро увеличивается с ростом ММ, в области умеренных ММ изменение T_{I-LC} замедляется, и T_{I-LC} достигает насыщения при больших ММ. Информация о жесткости полимерной цепи в большинстве случаев отсутствует, однако имеющиеся данные позволяют заключить, что зависимость T_{I-LC} от ММ исчезает при $L/a \sim 30$. В гребнеобразных полимерах насыщение наступает обычно быстрее, чем в линейных. В ряде случаев наблюдается эффект четности для зависимости T_{I-LC} от длины гибких спиралей, разделяющих мезогенные группы [14, 17].

Характерная особенность полимеров – наличие распределения по ММ, что обусловливает полидисперсность высокомолекулярных жидких кристаллов по температурам фазовых переходов. Последняя проявляется тем сильнее, чем ниже ММ полимера, поскольку при уменьшении ММ усиливается зависимость температур переходов от ММ. Полидисперсность по ММ может привести к “размыванию” фазовых переходов, поэтому в случае полимерных жидких кристаллов иногда следует говорить не о точке, а об интервале фазового перехода, в котором сосуществуют две (или более) соседние фазы. Ширина “бифазной” области зависит от ММ и ММР полимера. Существование “бифазных” областей заметно изменяет характер фазовых переходов и соответственно абсолютные значения и вид температурных зависимостей таких важных характеристик мезофазы, как параметр ее порядка, оптическая и диамагнитная анизотропии, коэффициенты вязкости [80, 81]. Например, диамагнитная анизотропия $\Delta\chi$ и параметр порядка S линейного ароматического полиэфира [80] не претерпевают скачкообразного изменения при переходе из изотропной фазы в нематическую, а непрерывно

увеличиваются от нулевого значения. Такое поведение $\Delta\chi$ и S подобно тому, что наблюдается при фазовом переходе второго рода.

Термотропные нематические растворы мезогенных полимеров в низкомолекулярных жидкких кристаллах

Некоторые важные аспекты поведения макромолекул в анизотропных расплавах были выявлены при исследовании термотропных нематических растворов мезогенных полимеров в низкомолекулярных жидкких кристаллах [82–89]. Модули ориентационной упругости таких термотропных ЖК-систем обычно мало отличаются от величин K_i для низкомолекулярной матрицы [82–89]. Иначе говоря, вклад растворенного полимера в ориентационную упругость нематической смеси весьма незначителен. Это позволяет предположить, что модули полимеров K_i близки по порядку величины к соответствующим характеристикам низкомолекулярных нематиков. Однако следует учитывать, что концентрация полимера в ЖК-системе обычно не превышает 5%.

Наиболее интересные результаты получены при исследовании динамики ориентационных процессов в нематических растворах полимеров в низкомолекулярных жидкких кристаллах [83–89]. Скорость переориентации резко падает при повышении концентрации полимера в ЖК-смеси. Такое поведение обусловлено увеличением коэффициентов вязкости жидкого кристалла при добавлении полимера. Например, вращательная вязкость однопроцентного раствора поли(4-(4-(4-метоксифенилазо)фенокси)бутил)метакрилата ($M = 31.5 \times 10^4$) в пентилцианобифениле почти в 3 раза превосходит вязкость чистого пентилцианобифенила [86]. Увеличение ММ полимера также приводит к замедлению процессов переориентации [82, 88]. Анализ зависимости вращательной вязкости растворов от температуры, концентрации полимера и его ММ позволил сделать важные выводы о конформации молекул полимера [87, 88]. Если макромолекулу моделировать эллипсоидом вращения, то асимметрию ее формы можно охарактеризовать отношением $\Delta = R_{||}/R_{\perp}$ длины большой $R_{||}$ и малой R_{\perp} осей эллипсоида. Показано, что в случае ЖК-растворов гребнеобразных полимеров в низкомолекулярных нематиках анизотропия формы макромолекул относительно невелика ($\Delta \leq 1.5$). Для термотропных рас-

творов линейных молекул характерны более вытянутые конформации [88]. Понижение температуры приводит к росту анизотропии формы молекулярного клубка, что связано, по-видимому, с увеличением жесткости полимерной цепи в нематическом поле растворителя. При удлинении растворенных макромолекул их форма становится менее асимметричной; это наиболее ярко проявляется для линейных полимеров в области небольших ММ.

Влияние ММ на оптические, ориентационные и упругие характеристики ЖК-полимеров

Для установления влияния химического строения и молекулярно-массовых характеристик полимеров на магнитооптические свойства их ЖК-расплавов необходимо проанализировать свойства как можно более широкого спектра структур. К настоящему времени исследованы термотропные ЖК-полимеры, которые по архитектуре макромолекул можно разделить на следующие группы: линейные полимеры, гребнеобразные полимеры с мезогенными группами боковых цепях, гребнеобразные полимеры комбинированной структуры с мезогенными группами как в основной, так и в боковых цепях. Отметим, что накопленный экспериментальный материал позволяет для каждого ряда проанализировать влияние строения и размеров мезогенных ядер, способа их включения в полимерную цепь, химической природы и длины гибкого спейсера, доли мезогенного компонента в сополимерах. В значительном количестве работ эксперименты проводили на фракциях, ММ которых охватывали широкий интервал от олигомерной области до гауссовой. Это дает возможность проследить влияние молекулярно-массовых характеристик на ориентационно-упругие свойства термотропных высокомолекулярных мезофаз.

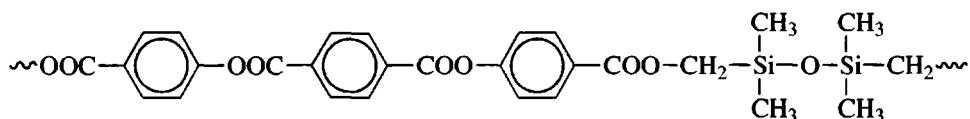
Двойное лучепреломление. Двойное лучепреломление Δn жидкого кристалла является однозначной функцией степени межмолекулярного ориентационного порядка S . Следовательно, значение Δn может служить мерой параметра S , а температурная зависимость оптической анизотропии отражает изменение S с температурой. С другой стороны, абсолютная величина Δn определяется анизотропией поляризуемостей $\Delta\alpha$ молекул ЖК-вещества. Значение $\Delta\alpha$ весьма чувствительно к химической структуре молекул. В случае ЖК-полимеров основной вклад в величину

$\Delta\alpha$ вносят жесткие мезогенные группы, содержащие обычно оптически анизотропные фениленовые циклы. Соответственно температурная зависимость двойного лучепреломления характеризует в первую очередь ориентационную упорядоченность именно мезогенных ядер.

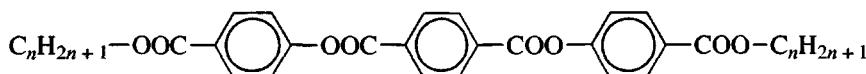
Параметр порядка S может достаточно сильно зависеть от строения и длины гибких фрагментов, соединяющих жесткие мезогенные ядра. Следовательно, изменение их структуры и разме-

ров, а также их числа может существенно изменять двойное лучепреломление мезофазы, хотя вклад этих групп в анизотропию поляризуемостей $\Delta\alpha$ молекул полимерного жидкого кристалла обычно не превышает нескольких процентов.

На рис. 5 в качестве примера приведены зависимости двойного лучепреломления Δn от относительной температуры $\tau = T/T_{N-I}$, полученные для линейного ароматического полиэфира АПЭЗ-Si [90]



и его низкомолекулярных аналогов АЭЗ- n ($n = 1$ и 3)



Подобные зависимости получены и для других полимеров [38, 91–98]. Они имеют вид, обычный для N -фазы: в точке фазового перехода $N-I$ оптическая анизотропия меняется скачкообразно, а затем Δn монотонно возрастает при понижении температуры. Такой характер зависимости Δn от τ определяется изменением с температурой параметра порядка S . Отметим также, что двойное лучепреломление полимеров близко по величине к Δn для низкомолекулярных модельных соединений.

Наиболее существенно то, что для всех исследованных полимеров Δn не зависит от ММ. Данная закономерность справедлива для полимеров, сильно различающихся по структуре, в широком интервале ММ. Этот экспериментальный факт имеет принципиальное значение и позволяет сделать ряд важных заключений.

Степень межмолекулярного ориентационного порядка S нематических полимеров не зависит от их ММ. Данный вывод согласуется с предсказаниями теоретического рассмотрения ЖК-упорядочения в полимерах, поскольку для всех исследованных образцов и фракций $L/a > 2$.

Оптические свойства высокомолекулярных мезофаз определяются главным образом параметрами мономерных звеньев полимеров. Соответственно при анализе оптических свойств ЖК-полимеров можно оперировать характеристиками,

относящимися не к макромолекуле в целом, а к ее мономерному звену.

Из отсутствия зависимости параметра S от ММ следует, что все характеристики ЖК-полимеров, являющиеся однозначной функцией параметра порядка, не зависят от длины макромолекул.

Степень межмолекулярного ориентационного порядка. Так как оптическая анизотропия нематика Δn является однозначной функцией параметра

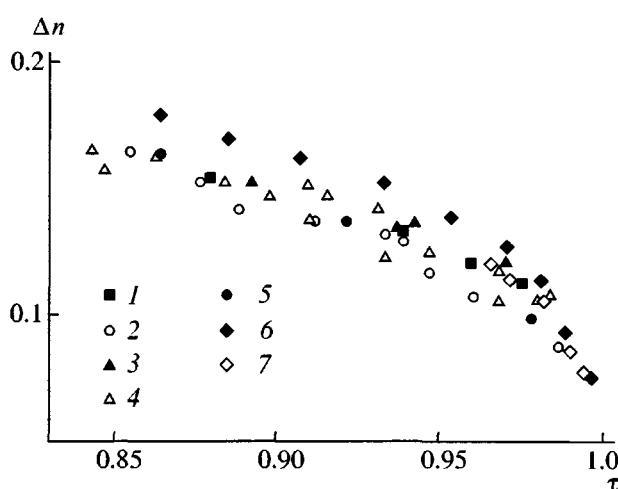


Рис. 5. Зависимости двойного лучепреломления Δn от относительной температуры $\tau = T/T_{N-I}$ для фракций ароматического полиэфира АПЭЗ-Si с $M \times 10^{-3} = 12.7$ (1), 6.2 (2), 4.5 (3), 3.8 (4) и 3.0 (5), а также для низкомолекулярных эфиров АЭЗ-1 (6) и АЭЗ-3 (7).

тра S , в принципе, существует возможность определения значений S по результатам измерения двойного лучепреломления. Однако при этом возникает ряд серьезных трудностей. Главная из них – проблема учета действующего электрического поля световой волны в анизотропной среде [99–101]. Кроме того, необходимо знать анизотропию поляризуемостей $\Delta\alpha$ молекул нематика. Надежное экспериментальное определение $\Delta\alpha$ возможно только для вещества, находящегося в газообразном состоянии, т. е. в условиях, при которых проблема внутреннего поля отсутствует. Однако даже для низкомолекулярных нематиков обычно невозможно создать достаточно высокую плотность паров при температурах, лежащих ниже температуры разложения. В принципе, разумные оценки $\Delta\alpha$ можно получить, аддитивно складывая электронные поляризуемости связей, но в случае жидких кристаллов данный метод оказывается ненадежным вследствие наличия в их молекулах цепей сопряжения.

Учитывая сказанное, для определения параметра порядка S полимерных нематиков по данным двойного лучепреломления можно использовать следующие подходы. Для ряда полимеров значения S определены методами ПМР или спектроскопии ЯМР ^2H . Эти результаты можно сопоставить с данными, полученными при исследовании оптической анизотропии, и, полагая $\Delta n \sim S$, преобразовать шкалу двойного лучепреломления в шкалу значений параметра порядка. Второй способ оценки параметра порядка основан на том, что при кристаллизации в некоторых ЖК-веществах сохраняются макроскопические однородно ориентированные текстуры. Тогда, предполагая, что исследуемое вещество образует одноосный полностью упорядоченный кристалл ($S = 1$), по отношению двойного лучепреломления вещества в ЖК-расплаве Δn и в кристалле Δn_c можно оценить значение параметра порядка его мезофазы: $S \approx \Delta n / \Delta n_c$ [34]. Наконец, можно воспользоваться формальным подходом Haller [102], который по-

казал, что температурные зависимости двойного лучепреломления Δn и параметра порядка S могут быть описаны соотношением

$$S = \Delta n / \Delta n_0 = (1 - \beta\tau)^\gamma, \quad (13)$$

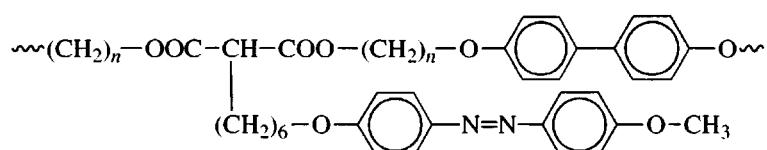
где Δn_0 , β и γ – эмпирические параметры [102]. Уравнение (13) не имеет строгого физического смысла, однако обычно хорошо описывает экспериментальные данные и достаточно часто используется для оценки параметра порядка S .

Анализ данных, полученных различными экспериментальными методами, показывает, что абсолютные значения параметра порядка для полимеров близки к величинам S для низкомолекулярных жидких кристаллов ($S = 0.25$ – 0.75 в N -фазе и $S = 0.7$ – 0.95 в смектической (Sm)-фазе [18]). При этом обычно для линейных полимеров значения S несколько выше, чем для гребнеобразных.

В заключение раздела следует отметить, что систематических исследований зависимости двойного лучепреломления и параметра порядка от жесткости полимерной цепи не проводилось. Анализ имеющихся данных не позволяет судить о влиянии жесткости макромолекул на эти характеристики, поскольку длина сегмента Кунга A исследованных термотропно мезогенных полимеров лежит в достаточно узком интервале от 3 до 7 нм.

Константы ориентационной упругости. Практически вся информация о константах ориентационной упругости нематических полимеров относится к модулям поперечного K_1 и продольного K_3 изгибов. Данное обстоятельство связано с трудностью получения однородных достаточно толстых планарных текстур в плоскопараллельных ячейках типа “сандвич”, что необходимо для изучения ориентаций кручения.

На рис. 6 приведены зависимости K_1 и K_3 от τ для гребнеобразного комбинированного полимера ГКП-66 [38]



($n = 6$ для ГКП-66 и $n = 2$ для ГКП-26). Аналогичные зависимости получены и для других ЖК-полимеров [90–98, 103, 104]. Они имеют обычный нематический характер: после скачкообразного изменения в точке фазового перехода $N-I$ модули K_1 и K_3 плавно увеличиваются при понижении температуры.

Для всех изучавшихся полимеров величины K_1 и K_3 не зависят от ММ. На рис. 6 видно, что точки, соответствующие различным фракциям, группируются около одной кривой, отвечающей температурной зависимости модуля. Отсутствие молекулярно-массовой зависимости модуля K_3 качественно согласуется с предсказаниями de Gennes [66, 67]. С другой стороны, согласно этой теории, модуль упругости поперечного изгиба полимерного нематика K_1 должен быстро увеличиваться при удлинении молекулы: $K_1 = \text{const}L^2$. Несоответствие между экспериментальными результатами и предсказаниями теории связано, вероятно, с тем, что в последней рассматриваются сильно вытянутые персистентные молекулы. Реально для исследованных ЖК-полимеров такая ситуация маловероятна. Наличие в их цепях длинных гибких фрагментов может способствовать появлению свернутых или складчатых молекулярных конформаций. Это предположение подтверждают литературные данные о конформации макромолекул термотропных ЖК-полимеров, полученные методом нейтронного рассеяния [105–108], согласно которым при переходе от изотропной фазы через нематическую к смектической асимметрия формы молекулярного клубка достаточно сильно изменяется. В случае гребнеобразных полимеров в I -фазе отношение $\Delta = R_{\parallel}/R_{\perp}$ длины большой и малой осей эллипсоида, которым моделируется макромолекула, близко к единице. В нематической фазе $\Delta \sim 1.2$, а в смектической обычно $\Delta > 1.4$ [105]. В линейных полимерах отношение Δ несколько больше и в смектической фазе может достигать значения ~ 1.7 . Увеличение анизометрии молекулярного клубка при переходе из изотропного расплава в анизотропный можно трактовать как “ожестление” полимерной цепи в результате упорядочения гибких фрагментов в ориентирующем ЖК-поле. Асимметрия формы макромолекул Δ в ЖК-фазах зависит также от

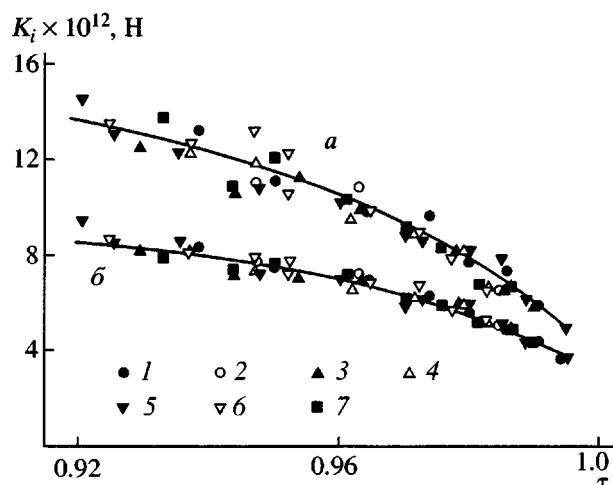


Рис. 6. Зависимости констант упругости поперечного K_1 (а) и продольного K_3 (б) изгибов от температуры t для фракций ГКП-66 с $M \times 10^{-3} = 10.2$ (1), 9.0 (2), 5.8 (3), 5.4 (4), 4.7 (5), 2.0 (6) и 0.9 (7).

ММ полимера. В области умеренных ММ отношение Δ постепенно уменьшается при увеличении ММ, а в гауссовой области Δ практически не изменяется [106].

Весьма существенным представляется и тот факт, что модули ориентационной упругости для ЖК-полимеров близки по величине к константам K_i для низкомолекулярных жидкокристаллов. В рамках общих представлений о межмолекулярном ориентационном взаимодействии в нематиках [48] константы K_i по порядку величины совпадают с отношением W_N/l , где W_N – энергия взаимодействия частиц, а l – их линейные размеры. Энергия W_N близка к $k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана). Тогда, поскольку для полимеров $K_i \sim 10^{-11}\text{--}10^{-12}$ Н, можно заключить, что структурные единицы ЖК-полимеров, взаимодействующие с магнитным полем и определяющие их ориентационные и упругие свойства, близки по линейным размерам к молекулам обычных низкомолекулярных нематиков. Уже отсюда возникает представление о том, что ориентация ЖК-полимеров под действием магнитного поля происходит по механизму вращения мезогенных групп, которое коррелировано по полимерной цепи разделяющими эти группы гибкими фрагментами. Корреляция в движении кинетических структурных единиц проявляется в динамике процессов ориентации.

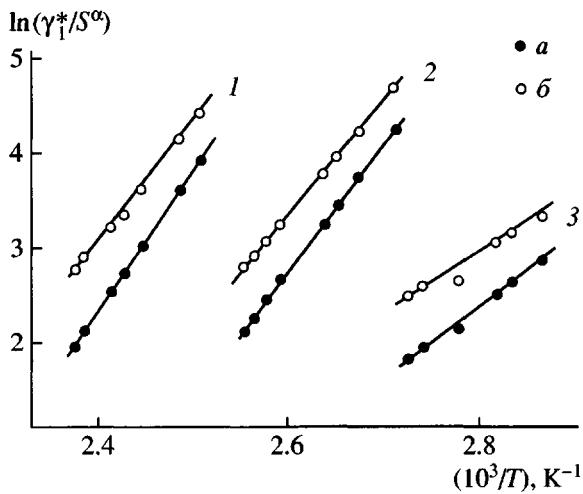


Рис. 7. Зависимости $\ln(\gamma_1^*/S^\alpha)$ от T^{-1} для фракций ГКП-66 с $M \times 10^{-3} = 10.2$ (1), 2.0 (2) и 0.9 (3) при $\alpha = 1$ (а) и 2 (б).

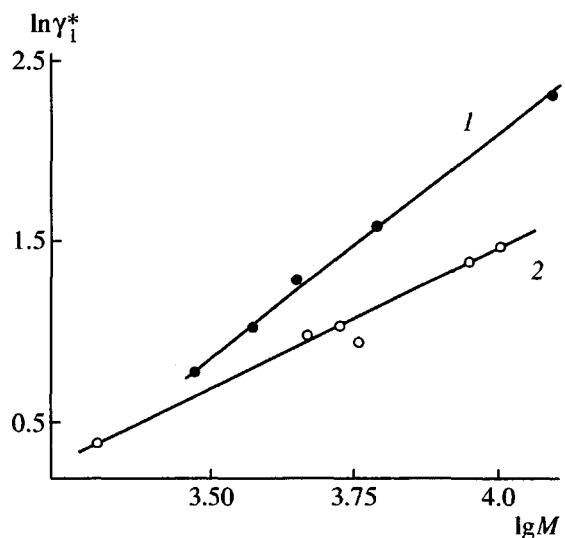


Рис. 8. Зависимости $\lg \gamma_1^*$ от $\lg M$ для АПЭЗ-Си при 475 К (1) и для ГКП-66 при 399 К (2).

Динамика ориентационных процессов в термотропных полимерных нематиках

Для всех исследованных нематических полимеров коэффициенты вращательной вязкости γ_1 на два и более порядков превосходят величины вращательной вязкости для низкомолекулярных нематиков [103, 109–116]. Как и для низкомолекулярных жидкокристаллов, значение γ_1 для полимеров сильно зависит от температуры T , быстро увеличиваясь при ее понижении. Температурная зависимость вращательной вязкости N -фазы в

рамках активационной модели описывается законом Аррениуса

$$\gamma_1 \sim S^\alpha \exp(W/T), \quad (14)$$

где W – энергия активации. Показатель степени $\alpha = 1$ для низкомолекулярных веществ с удлиненной целью сопряжения (бифенилы и фенилбензоаты), а для жидкокристаллов, молекулы которых содержат фрагменты с насыщенными связями, $\alpha = 2$ [117].

Результат применения закона Аррениуса к описанию температурной зависимости кажущейся вращательной вязкости γ_1^* для ЖК-полимеров иллюстрирует рис. 7 [115]. Видно, что экспериментальные точки группируются около прямых, наклон которых определяет для каждого образца энергию активации W . Отметим, что обычно для ЖК-полимеров анализ экспериментальных данных не позволяет сделать выбор в пользу какого-либо значения α .

Для всех исследованных ЖК-полимеров получены высокие значения W (9000–15000 К) [103, 109, 115, 116]. Это в несколько раз больше величин W , типичных для низкомолекулярных нематиков. Обычно при $M > 2.0 \times 10^3$ энергия активации W не зависит от ММ полимера [109, 115, 116]. Отметим, что при переходе к самой низкомолекулярной фракции ГКП-66 ($M = 9 \times 10^2$) энергия активации W уменьшается до 6100 К, т.е. до значения, приближающегося к величине W для низкомолекулярных нематиков. Такое поведение не представляется странным, если учесть, что фактически эта фракция представляет собой смесь низкомолекулярных ЖК-веществ – мономера, димера и тримера [115].

На рис. 8 показаны зависимости вращательной вязкости γ_1^* от ММ. Они хорошо аппроксимируются прямыми линиями с наклоном $b = 2.6$ для АПЭЗ-Си [116] и $b = 1.5$ для ГКП-66 [115] (см. уравнение (12)). Приведенные значения b заметно меньше величины $b = 6$, предсываемой для стержнеобразных молекул. Для АПЭЗ-Си экспериментальное значение b превосходит величину, предсываемую для персистентных цепей, а для ГКП-66 – лежит между величинами, которые можно ожидать для нематической фазы полужестких макромолекул в вытянутой и свернутой конформациях.

Рассматриваемые полимеры характеризуются низкой равновесной жесткостью (длина сегмента Куна $A \sim 3$ нм), а исследованный интервал ММ охватывает значения от 9.0×10^2 до 12.7×10^3 . Другими словами, даже самая высокомолекулярная фракция содержит не более 25 сегментов. Следовательно, конформация основной цепи этих полимеров должна быть слабо свернутой. В случае ГКП-66 помимо прочего нарушению вытянутой конфигурации может способствовать наличие длинных массивных боковых групп, соизмеримых для низкомолекулярных фракций по размеру с основной цепью.

К сожалению, накопленный к настоящему времени экспериментальный материал не дает возможности проанализировать влияние структуры ЖК-полимера на величину его вращательной вязкости и на характер ее зависимостей от температуры и ММ. Однако предварительные выводы сделать можно. При переходе от линейных структур к гребнеобразным происходит количественное изменение гидродинамических характеристик. В частности, при близких значениях ММ и T вращательная вязкость линейных полимеров значительно выше соответствующих величин для гребнеобразных полимеров. Коэффициенты γ_1^* для комбинированных гребнеобразных полимеров имеют промежуточные значения [103, 109, 115, 116]. Для линейных полимеров молекулярно-массовая зависимость вязкости оказывается гораздо более сильной, чем для гребнеобразных. Например, значение b для АПЭЗ-Si превосходит значение b для комбинированного ГКП-66, которое в свою очередь заметно больше, чем b для гребнеобразных полимеров акрилового и метакрилового рядов [111–114]. Для последних $b \sim 0.8\text{--}1.2$ при 380–420 К.

Рассмотренные различия в динамических характеристиках могут быть связаны как с разной конформацией линейных и гребнеобразных полимеров в ЖК-расплаве, так и с существенно различной свободой вращения мезогенных групп, расположенных в основной и боковых цепях макромолекул.

Наиболее резкая зависимость γ_1 от ММ получена для линейного азоксипроизводного полиэфира с метиленовыми спейсерами, для которого $b \sim 5$ [109, 118]. Соответственно авторы работы [118] предполагают, что молекулы полиэфира

имеют достаточно вытянутую конформацию. При этом они отмечают, что данный вывод противоречит гибкоцепному характеру полимера. Сопоставляя полученные в работах [109, 118] результаты с $b = 2.6$ для линейного АПЭЗ-Si, необходимо учитывать следующие обстоятельства. Во-первых, в сравниваемых полимерах различается природа гибкого фрагмента, соединяющего мезогенные ядра (силоксановые и метиленовые цепи). Во-вторых, различается и природа мезогенных ядер, их дипольный момент. В-третьих, значения b получены при разных температурах (393 К для азоксипроизводного полиэфира и 475 К для АПЭЗ-Si), а понижение температуры может привести к “ожестчению” полимерной цепи и изменению ее конформации, что безусловно, должно сказаться на значениях показателя степени b в уравнении (12). Данное предположение подтверждается увеличением b , наблюдаемым при понижении температуры в нематических расплавах гребнеобразных полимеров [111–114].

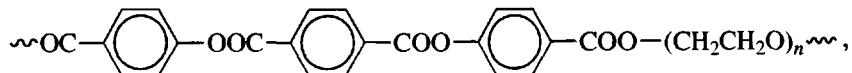
Влияние структуры мономерного звена на ориентационные упругие деформации ЖК-полимеров

Поскольку равновесные ориентационные и упругие характеристики ЖК-полимеров не зависят от их ММ, а структурной единицей, ответственной за эти свойства, является повторяющееся звено, важно проследить влияние его строения на свойства высокомолекулярных мезофаз.

Подробно исследовано влияние химической природы и размеров гибких участков макромолекул на фазовое поведение и термодинамические характеристики ЖК-полимеров [9, 14–17, 21]. Обычно удлинение гибкого спейсера приводит к уменьшению температуры T_{I-LC} фазового перехода $I-LC$, а также к образованию более упорядоченных мезофаз. При этом при изменении длины спейсера для температур и энтропий переходов часто наблюдается эффект четности.

Анализ экспериментальных результатов, полученных при изучении пороговых переходов Фредерикса, показывает, что параметр порядка S и анизотропия упругости K_3/K_1 термотропных нематических полимеров практически не зависят от длины гибких фрагментов в их макромолекулах. Такое поведение наблюдается для всех исследованных типов структур – для линейных [95], греб-

необразных [98] и гребнеобразных комбинированных полимеров [38, 92], а также для сополимеров, в которых расстояние между мезогенными ядрами изменяется при вариации состава [97].



где $n = 2$ для АПЭЗ-2ЭГ, $n = 3$ для АПЭЗ-3ЭГ и $n = 4$ для АПЭЗ-4ЭГ.

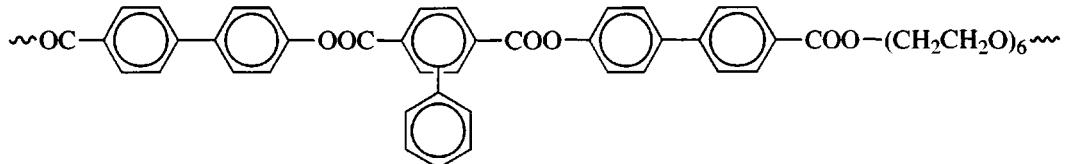
Полученный результат представляется неожиданным, поскольку для низкомолекулярных нематиков значения Δn , S и K_3/K_1 сильно зависят от длины гибких фрагментов в их молекулах [6–8, 39]. При удлинении гибких групп анизотропия упругости и двойное лучепреломление низкомолекулярных жидкокристаллических кристаллов обычно уменьшаются. Такие изменения часто сопровождаются эффектом четности. Уменьшение K_3/K_1 и Δn достаточно быстро замедляется при увеличении длины гибких фрагментов, и, когда число химических связей k в последних превышает 10, K_3/K_1 и Δn практически не зависят от k .

Для ЖК-полимеров обычно $k > 8$. Это, по-видимому, и обуславливает отсутствие зависимости параметра порядка S и анизотропии упругости K_3/K_1 полимерных нематиков от длины спейсеров в их макромолекулах.

Сказанное иллюстрируют представленные на рис. 9 данные для ароматических полиэфиров АПЭЗ- n ЭГ с диэтиленовыми спейсерами разной длины [95]:

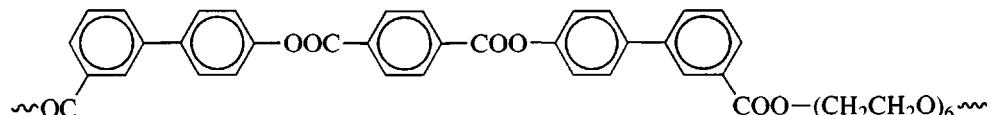
Чтобы обсуждаемые зависимости проявились и могли быть зафиксированы экспериментально, необходимо исследовать полимеры с достаточно короткими спейсерами. Однако при уменьшении их длины резко повышается температура T_{I-LC} , и для многих полимеров с коротким спейсером T_{I-LC} оказывается выше температуры термической деструкции T_d . Часто также уменьшение длины спейсера приводит к вырождению мезоморфизма. Более благоприятная ситуация осуществляется в модельных ЖК-димерах и тримерах [51, 52, 119–123]. Обнаруженное для них изменение параметра порядка S объясняется изменением взаимной ориентации *пара*-ароматических осей мезогенных групп при удлинении спейсера.

Большая длина гибких фрагментов, вероятно, маскирует также и зависимость оптических и упругих свойств ЖК-полимеров от способа соединения спейсеров и мезогенных групп. На рис. 10 сопоставляются данные для ароматических ЖК-полиэфиров с *пара*- и *мета*-включением мезогенных ядер в полимерную цепь [96]:



p-АПЭ5-6ЭГ

и



m-АПЭ5-6ЭГ

Двойное лучепреломление Δn и параметр порядка S сравниваемых полимеров совпадают, а анизотропия упругости K_3/K_1 отличается всего на

10–20% при экспериментальной погрешности около 15%. Отметим, что для модельных низкомолекулярных нематиков вариация способа со-

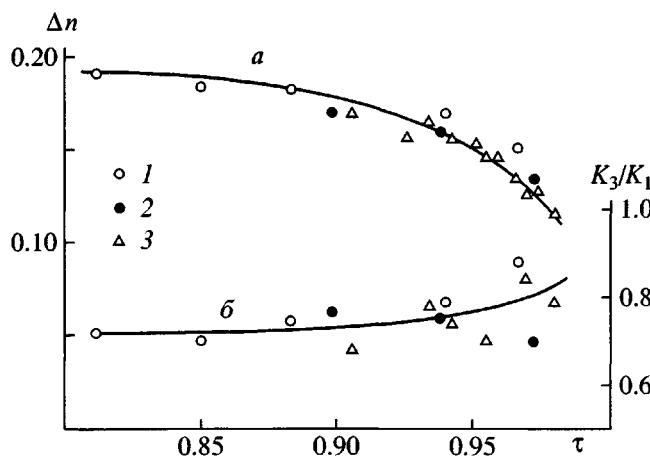


Рис. 9. Зависимости оптической анизотропии Δn (а) и отношения констант упругости K_3/K_1 (б) от температуры τ для линейных полиэфиров АПЭ3-2ЭГ (1), АПЭ3-3ЭГ (2) и АПЭ3-4ЭГ (3).

единения гибких и жестких групп сопровождается значительным изменением параметра S и модулей K_i вследствие изменения формы молекул [96].

С увеличением длины мезогенного ядра при переходе от полиэфира АПЭ3-4ЭГ к *p*-АПЭ5-6ЭГ параметр порядка S практически не изменяется, в то время как анизотропия упругости K_3/K_1 сильно увеличивается [97, 98] (рис. 9 и 10). Подобным образом удлинение мезогенных групп влияет на отношение K_3/K_1 и в гребнеобразных полимерах [123]. Иначе говоря, изменение анизотропии упругости K_3/K_1 при вариации размеров мезогенных групп полимера соответствует тому, что экспериментально наблюдается для низкомолекулярных нематиков при увеличении анизометрии жестких участков в их молекулах. При этом в ЖК-полимерах, как и в низкомолекулярных соединениях, изменение K_3/K_1 обусловлено обычно ростом константы K_3 и уменьшением K_1 . Такое поведение качественно согласуется с предсказаниями теорий, рассматривающих изменение упругих свойств низкомолекулярных нематиков при вариации размеров и формы жестких участков их молекул.

Как отмечалось, параметр порядка S термотропных ЖК-полимеров слабо чувствителен к изменению структуры их мезогенных групп. При этом, однако, двойное лучепреломление может изменяться достаточно сильно, что обусловлено изменением анизотропии поляризуемостей $\Delta\alpha$ мезогенных ядер [38, 97, 98, 123].

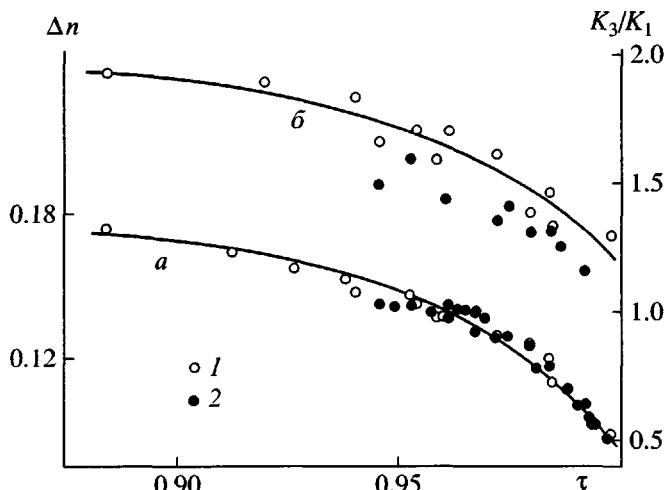


Рис. 10. Зависимости двойного лучепреломления Δn (а) и отношения K_3/K_1 (б) от относительной температуры τ для ароматических полиэфиров *p*-АПЭ5-6ЭГ (1) и *m*-АПЭ5-6ЭГ (2).

ФЛУКТУАЦИИ СМЕКТИЧЕСКОГО ПОРЯДКА В НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЕ ПОЛИМЕРОВ

Ориентационные упругие деформации в нематической фазе полимерных жидкокристаллов в окрестности фазового перехода нематик–смектик A

Единственной возможной деформацией в смектической A (*SmA*) фазе является поперечный изгиб. Он сопровождается искривлением смектических слоев, а это энергетически достаточно легко осуществимо. Деформации продольного изгиба и кручения вызывают либо изменение толщины слоев, либо их разрушение, что требует огромных затрат энергии и затрудняет рассматриваемые деформации в *SmA*-фазе. Следовательно, появление зародышей смектического порядка в *N*-фазе может привести к изменению упругих свойств жидкого кристалла. Очевидно, что ожидать возникновения флюктуаций смектического порядка в нематической фазе следует прежде всего в окрестности фазового перехода *N-SmA*.

Теоретически проблему рассмотрели McMillan [124, 125] и de Gennes [126]. Полагая, что переход *N-SmA* является фазовым переходом второго рода, они показали, что в его окрестности константы кручения K_2 и продольного изгиба K_3 можно представить в виде суммы двух слагаемых

$$K_i = K_i^{(N)} + \delta K_i, \quad (15)$$

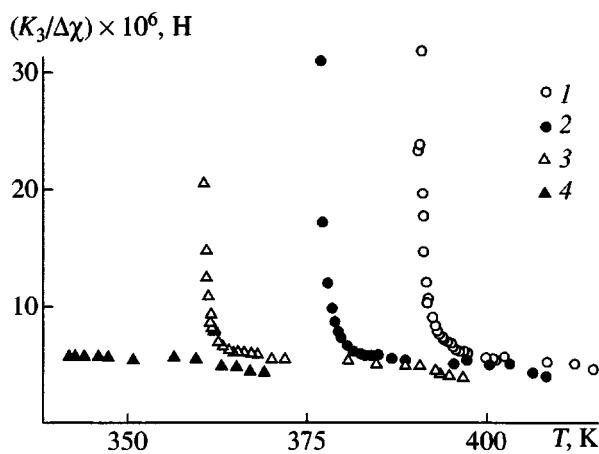


Рис. 11. Зависимости отношения $K_3/\Delta\chi$ от температуры T для фракций ГКП-66 с $M \times 10^{-3} = 10.2$ (1), 5.8 (2), 1.6 (3) и 0.9 (4).

где $K_i^{(N)}$ — обычные нематические модули упругости, δK_i — вклад в константы, обусловленный существованием близкого смектического порядка. Зависимость δK_i от температуры T описывается соотношением

$$\delta K_i \sim (T - T^*)^{-\rho} \quad (16)$$

Здесь T^* — температура фазового перехода второго рода N - SmA . В приближении среднего поля $\rho = 1/2$, а если привлечь аналогию с фазовым переходом металла в сверхпроводящее состояние, $\rho = 2/3$ [126].

Экспериментально критическая расходимость констант K_2 и K_3 впервые наблюдалась для низкомолекулярных жидкокристаллов [127–129]. Изменение δK_i с температурой происходит в соответствии с соотношениями (15) и (16). Однако значения критического показателя степени ρ обычно несколько выше, чем теоретические величины. При этом значение ρ весьма чувствительно к наличию в ЖК-веществе примесей: очистка жидкого кристалла сопровождается уменьшением критического индекса ρ [129].

В работах [130, 131] аномальное возрастание константы K_3 было впервые обнаружено для полимерных нематиков (рис. 11). Характер температурной зависимости константы упругости продольного изгиба K_3 зависит от ММ полимера. Например, для самой низкомолекулярной фракции ГКП-66 ($M = 9 \times 10^2$) при приближении к точке

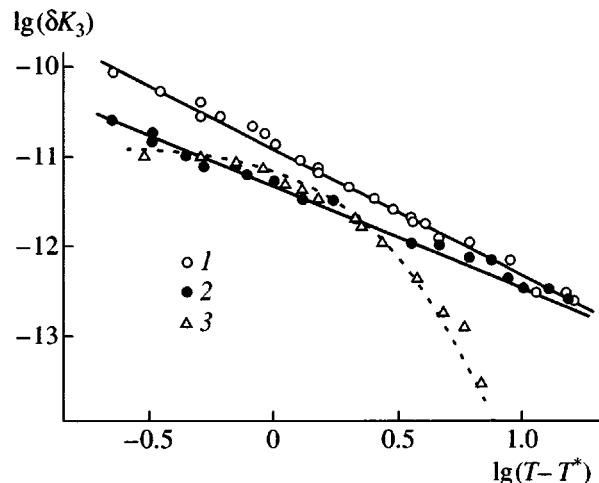


Рис. 12. Зависимости $\lg(\delta K_3)$ от $\lg(T - T^*)$ для фракций ГКП-66 с $M \times 10^{-3} = 10.2$ (1), 5.8 (2) и 1.6 (3).

фазового перехода N - SmA отношение $K_3/\Delta\chi$ не претерпевает резкого увеличения. Данный экспериментальный факт, вероятно, связан с особенностями фазового поведения рассматриваемой фракции, для которой SmA -фаза существует только в “трехфазной” области вместе с нематической и стеклообразной (G) фазами. Наличие трехфазной области и, в частности, существование SmA - и G -фаз, по-видимому, нивелирует влияние флюктуаций смектического порядка, и значения константы упругости K_3 “замораживаются” на уровне нематической фазы [131]. Для более высокомолекулярных фракций ГКП-66 и других исследованных полимеров [123] наблюдается критическое возрастание отношения $K_3/\Delta\chi$. Но и в этом случае характер изменения $K_3/\Delta\chi$ с температурой определяется ММ полимера и его полидисперсностью.

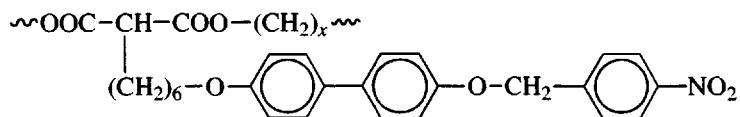
Результаты анализа зависимости δK_3 от T для ГКП-66 представлены на рис. 12. Для фракций с $M > 2 \times 10^3$ экспериментальные точки группируются около прямых, наклон которых определяет критический показатель степени ρ . Полученные для полимеров значения $\rho = 1.0–1.5$ [123, 131, 132], заметно превышают величины, типичные для низкомолекулярных жидкокристаллов. Для фракций с $M < 2 \times 10^3$ рассматриваемая зависимость ни при каких разумных значениях параметров не может быть экстраполирована прямой линией, т.е. аномальная зависимость $K_3/\Delta\chi$ от T не описывается теоретическими соотношениями (15) и (16).

Обнаруженные особенности поведения модуля K_3 в окрестности фазового перехода $N-SmA$, вероятно, могут быть связаны с самой природой полимерных мезофаз. Действительно, как уже было отмечено, для ЖК-полимеров характерна полидисперсность по температурам фазовых переходов. Поэтому даже для узких фракций фазовые переходы обычно происходят в некотором температурном интервале, ширина которого зависит от ММ и полидисперсности образца. Обычно для образцов, для которых ширина "бифазной" области $N + SmA$ не больше 1 К, критическая расходимость модуля упругости продольного изгиба K_3 достаточно хорошо описывается уравнениями (15) и (16). Однако величина ρ сильно превосходит предсказываемые теоретически значения. Для образцов с широким (более 1 К) интервалом перехода $N-SmA$ возникновение ближнего смектического порядка в N -фазе также вызывает резкое увеличение модуля K_3 , но изменение флюктуационно зависимого члена δK_3 перестает подчиняться закону $\delta K_3 \sim (T - T^*)^\rho$ [123].

Optические, ориентационные и упругие свойства возвратных полимерных нематиков

В 1975 г. Cladis, используя методы поляризационной микроскопии и переходов Фредерикса, открыл явление возвратного, или реентрантного, мезоморфизма в смесях сильно полярных низкомолекулярных жидких кристаллов [132]. Вскоре существование возвратной нематической фазы (Nr) было обнаружено и для ЖК-полимеров [133, 134]. Установлено, что фазовое поведение полимеров сильно зависит от их молекулярно-массовых характеристик: уменьшение ММ и увеличение полидисперсности приводят к потере способности полимера к возвратному мезоморфизму [94, 135, 136].

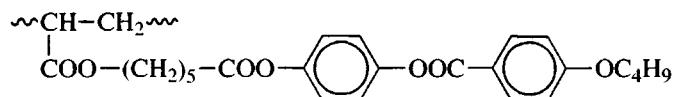
На рис. 13 представлены зависимости оптической анизотропии Δn от температуры $\Delta T = T - T_{N-I}$, полученные для полиэфиров с бифенилом и нитрогруппой в боковых цепях (6-ПБН- x) [98]



($x = 7, 8$ или 13). Прежде всего отметим, что для всех исследованных полимеров в точках фазовых переходов $N-SmA$, $SmA-Nr$ и $Nr-Sm$ не наблюдается скачкообразного изменения двойного лучепреломления Δn и соответственно параметра порядка S . Это позволяет предположить, что в ЖК-полимерах данные переходы близки к фазовым переходам второго рода [94, 98]. Однако нужно помнить, что погрешность определения Δn относительно велика (около 3%), а также то, что не известно, как в точках рассматриваемых фазовых переходов изменяются плотность ρ и средний показатель преломления n_{av} ЖК-полимера.

В работах [94, 98] показано, что оптические, ориентационные и упругие свойства полимерных

N - и Nr -фаз качественно подобны. Действительно, двойное лучепреломление Δn , параметр порядка S и константа упругости поперечного изгиба K_1 возвратной нематической фазы не зависят ни от ММ, ни от длины спейсера, т.е. ведут себя так же, как и в обычной (высокотемпературной) нематической фазе. При этом температурные зависимости Δn , S и $K_1/\Delta\chi$, полученные для Nr -фазы, являются продолжением аналогичных зависимостей для обычного нематика (рис. 13 и 14). Более того, как для высокотемпературной, так и для возвратной N -фаз высокомолекулярных фракций гребнеобразного ЖК-полимера акрилового ряда с фенилбензоатными мезогенными и бутиловыми концевыми группами (**ПАББ**)



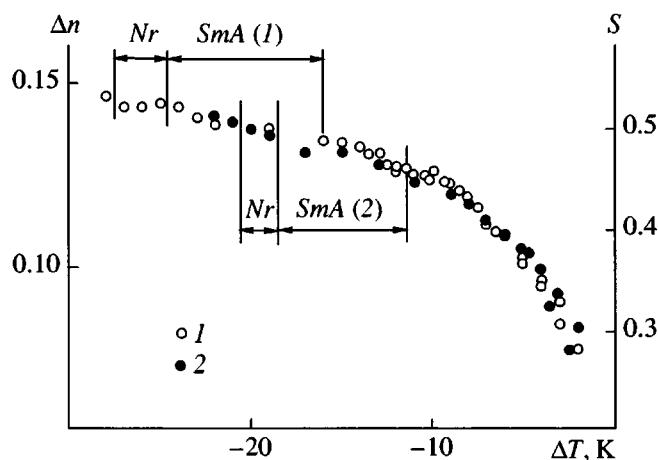


Рис. 13. Зависимости двойного лучепреломления Δn и параметра порядка S от температуры $\Delta T = T - T_{N-I}$ для гребнеобразных полимеров 6-ПБН-7 (1) и 6-ПБН-8 (2).

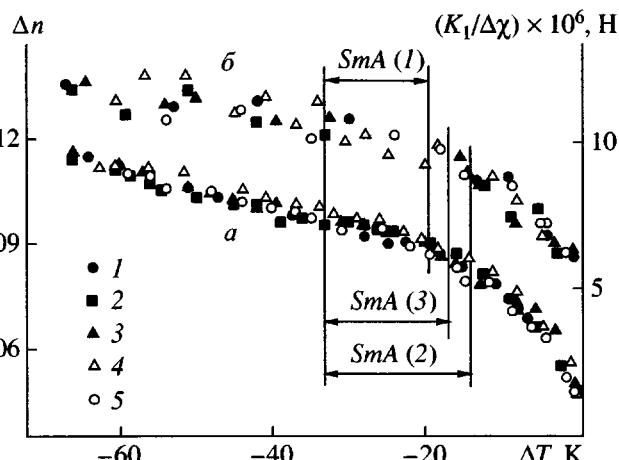


Рис. 14. Зависимости двойного лучепреломления Δn (а) и отношения $K_1/\Delta\chi$ (б) от ΔT для фракций ПАББ с $M \times 10^{-3} = 91.1$ (1), 61.9 (2), 31.9 (3), 16.9 (4) и нефракционированного образца с $M = 52.4 \times 10^3$ (5).

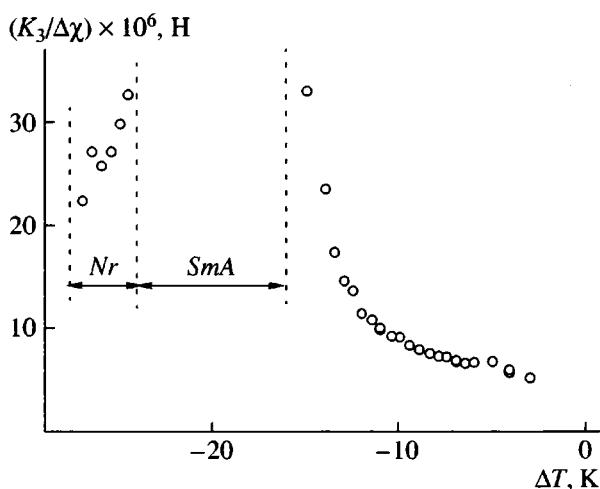


Рис. 15. Зависимость отношения $K_3/\Delta\chi$ от ΔT для гребнеобразного полиэфира 6-ПБН-7.

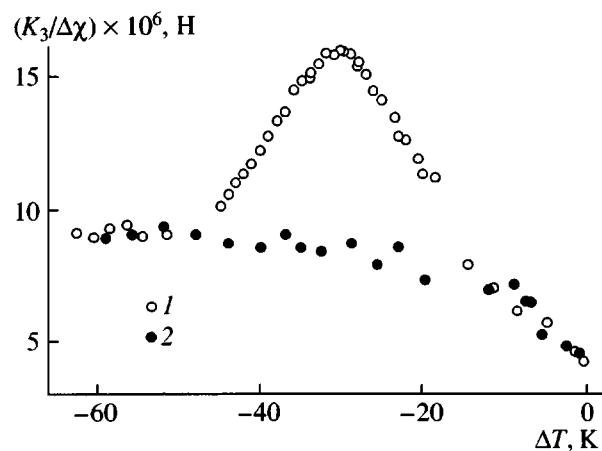


Рис. 16. Зависимости $K_3/\Delta\chi$ от ΔT для фракции ПАББ с $M = 16.9 \times 10^3$ (1) и нефракционированного образца с $M = 52.4 \times 10^3$ (2).

двойное лучепреломление и константа K_1 при близких ΔT совпадают с соответствующими величинами для *N*-фазы нефракционированного образца и низкомолекулярной фракции, которые свойством реентрантного мезоморфизма не обладают [94].

Особенности поведения константы упругости продольного изгиба K_3 в *Nr*-фазе можно объяснить флуктуациями смектического порядка. Например, в *Nr*-фазе 6-ПБН-7 при понижении температуры происходит постепенное разрушение ближнего смектического порядка, и константа K_3

быстро уменьшается при удалении от точки перехода *SmA-Nr* (рис. 15). Однако ее значения всегда остаются весьма высокими. Причина этого состоит в том, что интервал существования *Nr*-фазы достаточно узкий, и в ней поэтому всегда существуют зародыши ближнего смектического порядка [98].

Очень интересные результаты получены для фракции ПАББ с $M = 16.9 \times 10^3$. Хотя эта фракция *Nr*-фазы не образует, для нее обнаружена аномальная температурная зависимость модуля продольного изгиба K_3 (рис. 16) [94]. Необычное

поведение $K_3/\Delta\chi$ можно объяснить, если предположить возможность образования зародышей ближнего смектического порядка в N -фазе данной фракции. Вероятно, она сохраняет "потенциальную смектогенность". В нематической фазе при понижении температуры образуются зародыши смектической фазы, но сама SmA -фаза не формируется, и при дальнейшем понижении температуры зародыши исчезают. Соответственно образование зародышей ближнего смектического порядка в нематике приводит к росту константы упругости продольного изгиба, а затем при их разрушении наблюдается уменьшение K_3 .

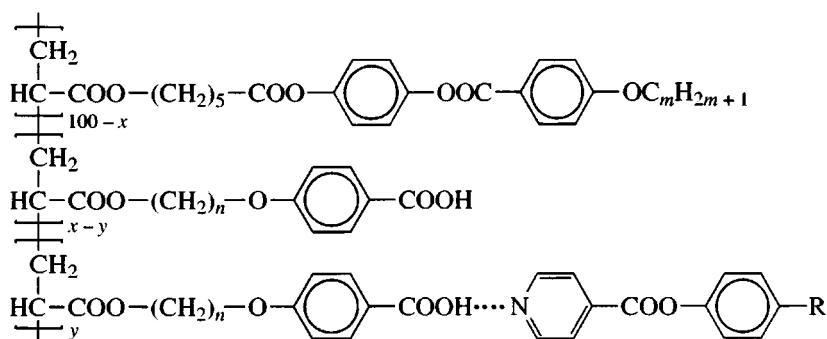
ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В последние годы в области исследования и применения жидких кристаллов большое внимание привлекают к себе процессы самоорганизации и молекулярного узнавания [137–143]. Этот интерес вызван новыми возможностями направленного влияния на свойства жидких кристаллов, а также возможностями построения новых типов надмолекулярных структур. Как правило, процессы самоорганизации и молекулярного узнавания осуществляются за счет нековалентных взаимодействий – водородных связей, электростатических, диполь–дипольных и донорно–акцепторных.

Рассматривая специфические межмолекулярные взаимодействия, следует особо остановиться на важной роли водородных связей [144, 145]. Их достаточно высокая стабильность является сущ-

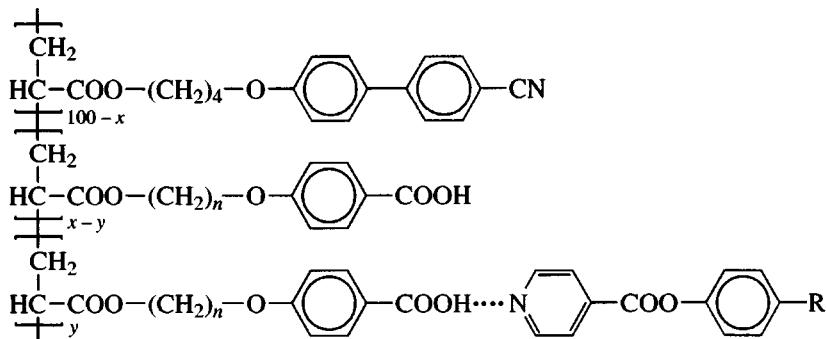
ственной причиной широкого применения именно данного типа взаимодействий в химии и физике жидких кристаллов. Очевидное преимущество водородно связанных смесей – удобство их приготовления и отсутствие микрофазового расслоения в широких интервалах составов и внешних условий. В то же время физические и эксплуатационные свойства смесей выгодно сочетают характеристики обоих смешиваемых соединений (например, полимера и низкомолекулярной добавки). Введение функциональных (фотохромных или хиральных) молекул низкомолекулярных веществ в различные участки макромолекулы ЖК-полимеров за счет водородного связывания позволяет получать новые полимерные материалы, которые могут использоваться в виде ориентированной высокоанизотропной пленки – основы рабочего элемента в оптике, оптоэлектронике, голографии, а также в системах записи и отображения оптической информации.

Среди полимерных жидких кристаллов, построенных за счет нековалентных взаимодействий, магнитооптические свойства наиболее подробно исследованы для гребнеобразных функционализированных ЖК-сополимеров и их ЖК-смесей с низкомолекулярными добавками – ЖК-систем, стабилизованных водородными связями [146–155]. Изучали смеси на основе сополимеров проп- $An-x$ ($m = 3$) и бут- $An-x$ ($m = 4$) с боковыми фенилбензоатными мезогенными группами и фрагментами алкилоксибензойных кислот в функциональном компоненте

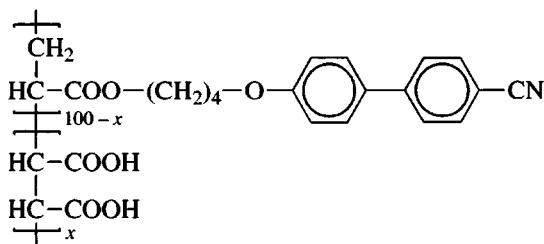


и смеси, включающие сополимеры с цианбифенильными мезогенными группами и фрагмен-

ми алкилоксибензойных кислот в функциональном компоненте $A4\text{ЦБ}-An-x$



Исследовались также сополимеры с цианбифенильными мезогенными группами и фрагментами малеиновой кислоты ЦБ-МК- x :



В каждом ряду сополимеров варьируется длина спейсера в функциональном компоненте ($n = 3, 6, 9$) и концентрация кислотного компонента x (0–40 мол. %). Структура низкомолекулярных пирдинсодержащих добавок Пи- R различается полярностью концевых групп: $R = -\text{OCH}_3$ для Пи- OCH_3 и $R = -\text{CN}$ для Пи- CN . Концентрация добавки у смесях варьировалась от 0 до 30 мол. %.

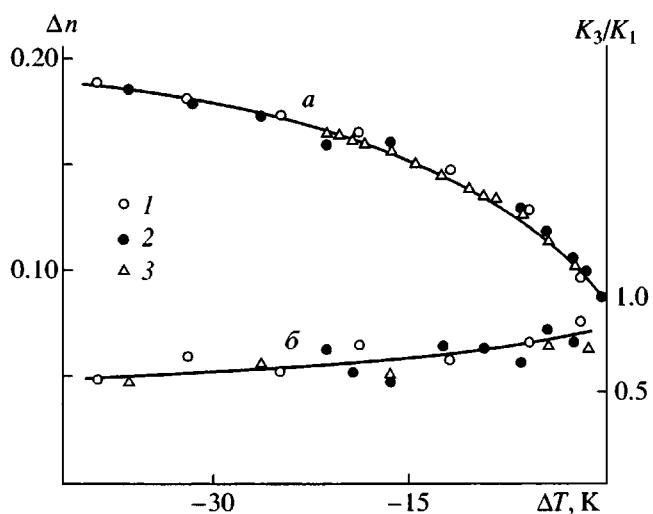
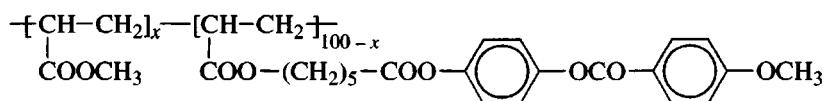


Рис. 17. Зависимости двойного лучепреломления Δn (a) и анизотропии упругости K_3/K_1 (б) от ΔT для сополимеров ЦБ-МК-05 (1), ЦБ-МК-15 (2) и ЦБ-МК-30 (3).

Магнитооптические свойства функционализованных ЖК-сополимеров

Прежде чем переходить к анализу свойств ЖК-смесей полимеров с низкомолекулярными добавками, необходимо иметь исчерпывающую информацию о свойствах исходной полимерной матрицы. Наличие в функционализованных ЖК-сополимерах кислотных компонентов обеспечивает реализацию в них водородных связей. При этом магнитооптическое поведение сополимеров сильно зависит от характера водородных связей [147, 148, 154]. Например, в сополимерах ЦБ-МК- x формируются практически только внутримолекулярные связи. Реализация межмолекулярных водородных связей затруднена по стерическим причинам – большая длина боковых групп, содержащих мезогенные ядра, и относительно малая доля кислотного компонента. Формирование водородных связей сопровождается образованием циклических структур около основной цепи полимеров [156]. Соответственно следует ожидать некоторого “ожестчения” полимерной цепи, которое будет тем больше, чем выше доля кислотного компонента. Однако эти изменения практически не сказываются на оптических и ориентационно-упругих свойствах сополимеров ЦБ-МК- x (рис. 17). Двойное лучепреломление Δn , параметр порядка S и анизотропия ориентационной упругости K_3/K_1 , рассматриваемых полимерных нематиков не зависят от мольной доли функционального компонента в их макромолекулах, т.е. от числа водородных связей.

Таким образом, для оптических и ориентационно-упругих характеристик функционализованных ЖК-сополимеров ЦБ-МК- x обнаружены практически те же закономерности, что и для соответствующих характеристик обычных гребнеобразных ЖК-сополимеров, в которых водородное связывание отсутствует [97]:



Такое поведение сополимеров ЦБ-МК- x можно объяснить тем, что образование в них водородных связей не приводит к формированию новых мезогенных групп. Иная ситуация имеет место в ЖК-сополимерах проп-Ан- x и бут-Ан- x [147, 148], и для них обнаружены качественно другие закономерности магнитооптического поведения.

Исследования методом ИК-спектроскопии [147, 148] показали, что относительное число водородно связанных кислотных групп и характер водородных связей в сополимерах проп-Ан- x и бут-Ан- x зависят от длины спейсера в их функциональном компоненте. Наиболее благоприятные стерические условия для образования водородных связей существуют в сополимерах с коротким спейсером, состоящим из $n = 3$ групп CH_2 . В этом случае реализуются преимущественно внутримолекулярные связи между кислотной группой и карбонилом сложноэфирной группы (рис. 18б). В сополимерах с более длинным спейсером ($n = 6$ или 9) образуются преимущественно межмолекулярные связи (рис. 18в), число которых увеличивается при удлинении спейсера. Таким образом, в исследованных сополимерах возможно существование трех типов мезогенных ядер (рис. 18). Понятно, что изменение как общего числа мезогенных групп, так и соотношения между их различными типами может привести к существенному изменению свойств мезофазы.

Например, двойное лучепреломление Δn ЖК-сополимеров проп-Ан-30 и бут-Ан-30 зависит от длины спейсера в функциональном компоненте: $\Delta n(n = 3) \geq \Delta n(n = 9) \geq \Delta n(n = 6)$ [147, 148]. (Здесь и далее в скобках указано число групп CH_2 в спейсере функционального компонента сополимеров.) Учитывая химическое строение сополимеров проп-Ан- x и бут-Ан- x , можно полагать, что изменение Δn обусловлено главным образом изменением параметра порядка S . Следовательно, $S(n = 3) \geq S(n = 9) \geq S(n = 6)$. Этот вывод согласуется с результатами, полученными при непосредственном определении S методом спектроскопии ЯМР ^2H [147].

Отметим еще один важный факт. Значения двойного лучепреломления для сополимера бут-

А3-30 заметно превосходят величины Δn для соответствующего гомополимера ПАББ [123]. Другими словами, образование водородных связей в ЖК-полимере приводит к увеличению упорядоченности мезогенных групп.

Сильно зависят от длины гибкого фрагмента в функциональном компоненте и упругие свойства. Анизотропия ориентационной упругости K_3/K_1 изменяется подобно тому, как меняется параметр порядка: $K_3/K_1(n = 3) > K_3/K_1(n = 9) > K_3/K_1(n = 6)$ [147, 148]. Такое поведение констант упругости можно объяснить формированием в сополимерах проп-Ан-30 и бут-Ан-30 водородных связей. Их образование приводит к возникновению новых или удлинению уже существующих мезогенных групп (рис. 18). При этом увеличивается средняя длина мезогенных групп сополимеров, и величина K_3/K_1 , чувствительная к анизометрии мезогенного ядра полимера, возрастает.

Наиболее заметно на отношении модулей упругости K_3/K_1 оказывается формирование внутримолекулярных водородных связей [147]. Во-первых, в данном случае наиболее высока доля водородно-связанных кислотных фрагментов. Во-вторых, в результате внутримолекулярного водородного связывания возникает новый наиболее анизометричный мезогенный фрагмент, содержащий три ароматических кольца (рис. 18). В сополимерах с более длинным спейсером среднее удлинение мезогенных групп, происходящее за счет межмолекулярных водородных связей, не столь значительно, что и проявляется в несколько меньших значениях анизотропии упругости K_3/K_1 для этих сополимеров.

Свойства водородно связанных смесей полимеров с низкомолекулярными немезогенными добавками

При добавлении к сополимерам проп-Ан- x и бут-Ан- x низкомолекулярного пиридинсодержащего соединения Пи-ОСН₃ в жидкокристалле возникают новые водородные связи между кислотной группой функционального компонента (донор протонов) и молекулами добавки (акцептор протонов). Соответственно в смесях образуются новые мезогенные группы (рис. 18г), при-

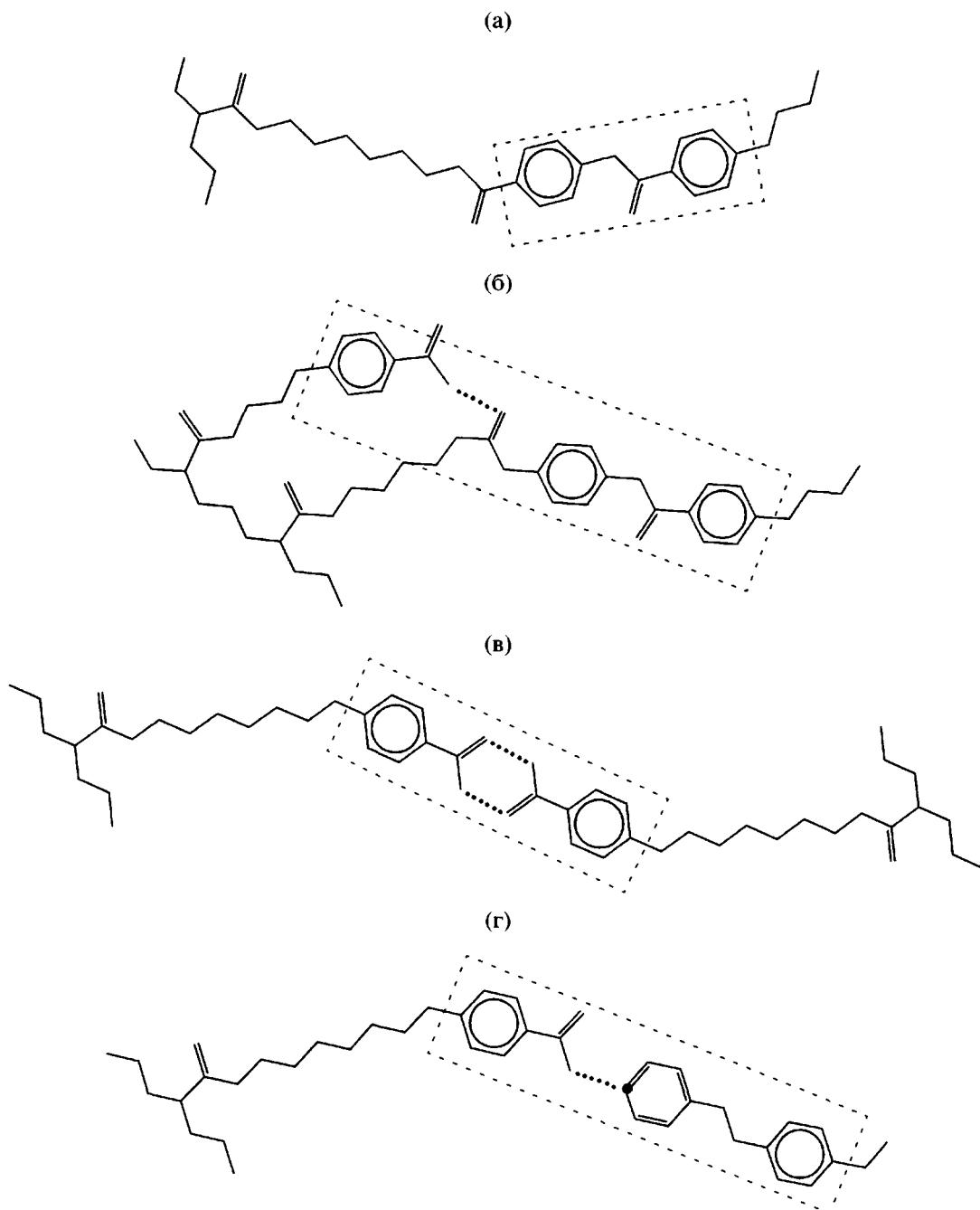


Рис. 18. Мезогенные группы сополимеров проп- $\text{An}-x$ и бут- $\text{An}-x$ и их смесей с низкомолекулярными добавками: а – мезогенные группы сополимеров; б – мезогенные группы, образующиеся в сополимерах за счет внутримолекулярных водородных связей; в – мезогенные группы, формирующиеся в сополимерах за счет межмолекулярных водородных связей; г – мезогенные группы, образующиеся в смесях за счет водородных связей между молекулами добавки и кислотными группами функциональных компонентов сополимеров.

чем, как показали исследования методом ИК-спектроскопии [149, 150], они формируются не только за счет перераспределения системы водородных связей полимерной матрицы, но и в результате образования водородных связей по свободным кислотным группам. Это приводит к тому, что, как

и в исходных сополимерах, двойное лучепреломление Δn и анизотропия упругости K_3/K_1 водородно связанных смесей бут- $\text{An}-30 + \text{Pi-OCH}_3$ зависят от длины спейсера в функциональном компоненте сополимера. При этом сохраняется и характер зависимостей: для смесей, как и для по-

лимерной матрицы, $\Delta n(n=3) > \Delta n(n=9) \approx \Delta n(n=6)$ и $K_3/K_1(n=3) > K_3/K_1(n=6)$ [149].

Изменение концентрации низкомолекулярной добавки практически не сказывается на величине двойного лучепреломления Δn смесей проп-А3-30 + Пи-ОСН₃ (рис. 19) [151]. При добавлении к сополимеру молекул добавки Пи-ОСН₃, содержащей сильно оптически анизотропные пиридиновые и фениленовые циклы, средняя анизотропия поляризуемости $\Delta\alpha$ сильно увеличивается, в то время как ММ комплекса изменяется не столь значительно. Тогда, поскольку в первом приближении $\Delta n \sim (\Delta\alpha/M)S$, можно предположить, что при переходе от сополимера к смеси и повышении концентрации добавки происходит уменьшение среднего параметра порядка S жидкого кристалла. Однако результаты по двойному лучепреломлению не дают информации о том, какие именно структурные элементы ответственны за изменение параметра S . Ответить на этот вопрос помогает метод спектроскопии ЯМР ²H, с помощью которого показано, что меньшее значение параметра S смесей по сравнению с полимерной матрицей связано с тем, что ориентационная упорядоченность молекул добавки меньше, чем упорядоченность мезогенных групп сополимеров [151].

В отличие от двойного лучепреломления анизотропия упругости K_3/K_1 смесей проп-А3-30 + Пи-ОСН₃ сильно зависит от концентрации добавки, увеличиваясь при ее возрастании (рис. 19) [151]. Это можно трактовать как реакцию на изменение средней длины мезогенных групп смесей при вариации их состава. Действительно, при повышении концентрации добавки растет доля новых

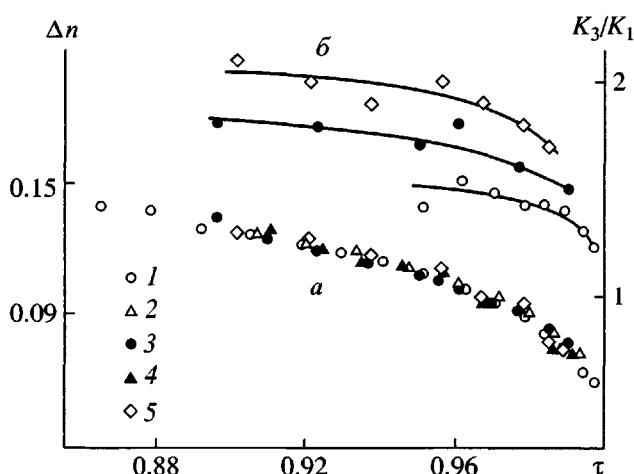
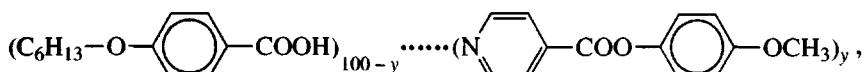


Рис. 19. Зависимости двойного лучепреломления Δn (а) и анизотропии упругости K_3/K_1 (б) от относительной температуры τ для смесей проп-А3-30 + Пи-ОСН₃ при концентрациях добавки $y = 0$ (1), 4.7 (2), 10.1 (3), 14.9 (4) и 23.3 мол. % (5).

мезогенных групп. Их длина на треть превосходит длину мезогенных групп сополимеров и мезогенных групп, образующихся за счет межмолекулярных водородных связей между функциональными компонентами сополимеров. В то же время она близка к длине мезогенных групп, формирующихся за счет внутримолекулярных водородных связей (рис. 18). Следовательно, средняя длина мезогенных групп смеси увеличивается при повышении концентрации добавки, что приводит к росту отношения K_3/K_1 .

Результаты для полимерных смесей интересно сопоставить с данными для модельных водородно связанных смесей низкомолекулярных соединений [157]



где $y = 0-39$ мол. %. Для них обнаружены практически те же закономерности, что и для полимерных смесей: параметр порядка S уменьшается, а анизотропия упругости K_3/K_1 возрастает при увеличении доли немезогенного компонента. Однако в низкомолекулярных смесях данные закономерности выражены гораздо заметнее [157].

Свойства водородно связанных ЖК-смесей существенно зависят от структуры полимерной матрицы. Так, добавление к смектогенным со-

полимерам А4ЦБ-А3-31 с сильно полярными цианбифенильными мезогенными группами пиридинсодержащих добавок Пи-ОСН₃ и Пи-СН приводит к появлению в смеси индуцированной *N*-фазы [152]. Фазовый переход *I-LC* в этих смесях имеет достаточно сложный характер. Он происходит в широком температурном интервале, в котором сосуществуют изотропная и ЖК-фазы. Тип мезофаз, наблюдающихся в переходной области, и фазовое поведение смесей зависят от

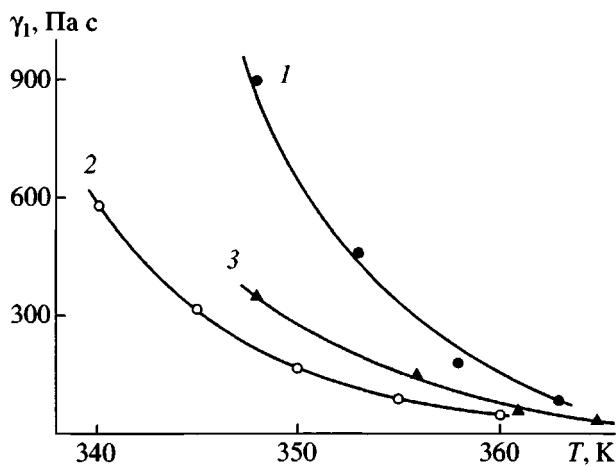


Рис. 20. Зависимости вращательной вязкости γ_1 от температуры T для проп-А3-30 (1), ПА-ФБ (2) и ПМС-ФБ (3). Для проп-А3-30 приведена кажущаяся вращательная вязкость γ_1^* .

строения низкомолекулярной добавки и ее концентрации [123, 152]. В смесях А4ЦБ-А3-31 + Пи-ОСН₃ нематическая фаза индуцируется в интервале концентраций добавки $y = 15\text{--}22$ мол. %. При этом N -фаза появляется не после I -фазы, а после SmA -фазы. Поэтому ее можно рассматривать как возвратную. Несколько по-иному ведут себя смеси А4ЦБ-А3-31 с полярной добавкой Пи-СН. В них при концентрациях $y > 10$ мол. % также индуцируется N -фаза, но формируется она сразу после переходной многофазной области [152].

Вращательная вязкость полимерных водородно связанных жидкокристаллов

Поскольку гидродинамические характеристики ЖК-полимеров в значительной степени определяются длиной и конформацией макромолекул, а также способом их упаковки в нематическом расплаве, образование водородных связей в функционализованных гребнеобразных ЖК-сополимерах и в их ЖК-смесях с низкомолекулярными добавками может существенно изменить динамику ориентационных процессов [153]. На рис. 20 сопоставлены температурные зависимости вращательной вязкости, полученные для сополимера проп-А3-30 и для обычных гребнеобразных ЖК-полимеров, в которых водородное связывание отсутствует. Это – полимеры акрилового (ПА-ФБ) [111] и метилсилоксанового (ПМС-ФБ) [103] рядов с фенилбензоатными мезогенными группами в боковых цепях. Отметим, что для корректности

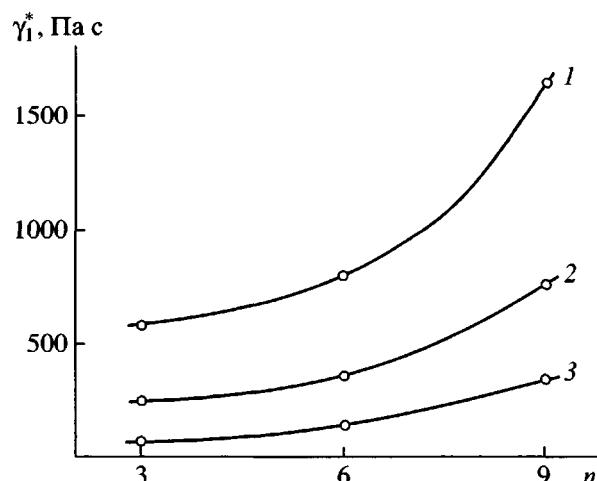


Рис. 21. Зависимости кажущейся вращательной вязкости γ_1^* от длины спейсера в функциональном компоненте для сополимеров проп-А n -30 при 352 (1), 357 (2) и 362 К (3).

сравнения выбраны образцы, имеющие близкие значения ММ. Видно, что образование водородных связей приводит к замедлению процессов ориентации: при всех температурах вращательная вязкость γ_1^* функционализованного сополимера выше соответствующих величин для ПА-ФБ и ПМС-ФБ. При этом для водородно связанных ЖК-систем почти в 1.5 раза возрастает энергия активации W ориентационных процессов [153].

Для сополимера проп-А3-30 увеличение вязкости может быть обусловлено как внутри-, так и межмолекулярным водородным связыванием. Прояснить роль обоих механизмов помогает анализ зависимости вращательной вязкости от длины гибкого фрагмента в функциональном компоненте макромолекулы проп-А n -30. Как видно на рис. 21, вязкость γ_1^* быстро растет при удлинении спейсера: при одинаковых абсолютных температурах $\gamma_1^*(n=3) < \gamma_1^*(n=6) < \gamma_1^*(n=9)$. Подобным образом увеличивается и энергия активации: $W(n=3) < W(n=6) < W(n=9)$.

Обнаруженная зависимость γ_1^* от n не коррелирует с тем, как изменяется при увеличении длины спейсера число формирующихся в сополимерах водородных связей. Количество водородно связанных кислотных групп β меняется в ряду сополимеров проп-А n -30 следующим образом: $\beta(n=3) > \beta(n=9) > \beta(n=6)$ [147, 148]. Однако, как уже указывалось, при удлинении гибкого фрагмента в функциональном компоненте меняется

не только число водородных связей, но и их характер. В проп-А3-30 доминируют внутримолекулярные водородные связи, а в проп-А6-30 и проп-А9-30 – межмолекулярные, причем при увеличении длины спейсера вероятность образования межмолекулярных связей возрастает [147, 148]. Следовательно, изменение эффективной вращательной вязкости γ_1^* в ряду сополимеров проп-Ап-30 связано прежде всего с ростом числа межмолекулярных водородных связей.

Такое поведение достаточно легко объяснить, если вспомнить, что вращательная вязкость нематических полимеров сильно зависит от их ММ (см. соотношение (12)). В частности, для обычных гребнеобразных полимеров акрилового ряда в интервале 330–370 К экспериментально установлено, что $\gamma_1^* \sim M^{1.6-2.3}$ [111–114]. Поэтому даже небольшое увеличение числа межмолекулярных водородных связей в сополимерах проп-Ап-30 и соответствующее повышение ММ системы должно сопровождаться заметным возрастанием вращательной вязкости.

К заключению о превалирующей роли межмолекулярных водородных связей в динамике процессов переориентации в функционализованных ЖК-сополимерах можно прийти также, анализируя изменение γ_1^* водородно связанных ЖК-смесей проп-А3-30 + Пи-ОСН₃ при изменении концентрации пиридинсодержащей добавки y [153]. При всех температурах самые большие значения γ_1^* получены для чистого сополимера, а с увеличением содержания Пи-ОСН₃ в смеси скорость процессов переориентации заметно растет (рис. 22). Изменение вращательной вязкости при изменении состава смеси связано, вероятно, с разрушением части водородных связей полимерной матрицы и заменой их водородными связями между молекулами добавки и функциональным компонентом сополимера.

В сополимере проп-А3-30 превалируют внутримолекулярные водородные связи, однако их разрушение не может привести к обнаруженному изменению вращательной вязкости. Действительно, замена связи между кислотной группой и карбонилом сложноэфирной группы на связь кислотной группы с молекулой добавки практически не скажется на жесткости полимерной цепи. Некоторое уменьшение жесткости в результате разрушения внутримолекулярного цикла

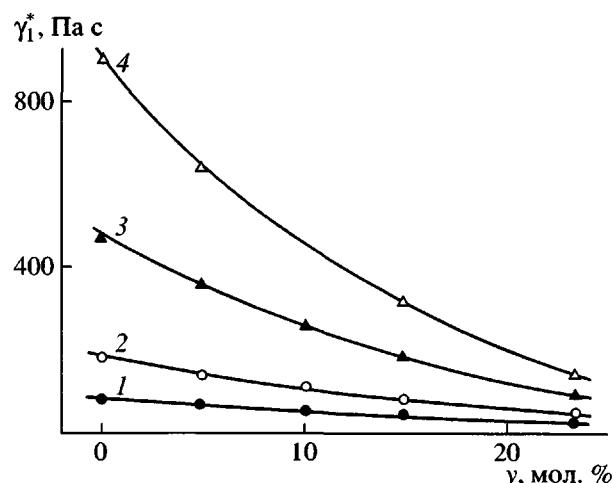


Рис. 22. Зависимости γ_1^* от y для водородно связанных ЖК-смесей проп-А3-30 + Пи-ОСН₃ при 363 (1), 358 (2), 353 (3) и 348 К (4).

компенсируется повышением жесткости за счет роста числа массивных боковых групп. С другой стороны, образование этих новых водородных связей сопровождается увеличением ММ системы, что должно привести к заметному возрастанию γ_1^* . Следовательно, при разрушении только внутримолекулярных связей в полимерной ЖК-смеси и замене их на водородные связи с молекулами добавки можно ожидать скорее увеличения вращательной вязкости, чем ее уменьшения.

Разрушение межмолекулярных водородных связей матрицы, наоборот, должно сопровождаться уменьшением вязкости. Когда число таких связей невелико, их разрушение приводит к быстрому уменьшению ММ. Соответственно еще сильнее уменьшится коэффициент γ_1^* . Когда число межмолекулярных связей в системе велико, можно говорить о водородно связанной ЖК-сетке. В этих условиях разрушение межмолекулярных водородных связей приводит к увеличению расстояния между узлами сетки, а это, как показали исследования полимерных ЖК-сеток, вызывает ускорение ориентационных процессов и быстрое уменьшение коэффициентов вязкости [113].

Следовательно, изменение вращательной вязкости в водородно связанных ЖК-смесях при вариации концентрации добавки обусловлено прежде всего разрушением межмолекулярных водородных связей полимерной матрицы. Соответственно и увеличение γ_1^* при переходе от обычных ЖК-полимеров к функционализован-

ным ЖК-сополимерам объясняется образованием в последних именно межмолекулярных связей. При этом межмолекулярные водородные связи имеют решающее значение даже для функционализованных ЖК-сополимеров, в которых доминируют внутримолекулярные связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение необходимо хотя бы кратко остановиться на основных проблемах, ожидающих решения, и соответственно на перспективах исследования ориентационных упругих деформаций в высокомолекулярных термотропных жидкокристаллах.

Прежде всего следует отметить, что практически все обсуждавшиеся выше экспериментальные закономерности установлены для полимеров, построенных по принципу мезогенное ядро-гибкий фрагмент. Иначе говоря, макромолекулы исследованных ЖК-полимеров характеризуются дискретным изменением жесткости вдоль по цепи. В имеющихся же теориях ориентационной упругости полимеров рассматриваются модельные системы, не учитывающие конкретные детали строения макромолекул, например их "переменную" гибкость или наличие мезогенных ядер, значительно удаленных от основной цепи [66–69]. Это существенно затрудняет сопоставление экспериментальных данных с выводами теорий, в связи с чем представляется интересным исследовать магнитооптические свойства жесткоцепных термотропных ЖК-полимеров без спайсеров. На сегодняшний день синтезировано достаточно большое количество таких ЖК-полимеров [158–164], имеющих относительно невысокие температуры плавления и растворимых в органических растворителях. Очевидно, что для жесткоцепных ЖК-полимеров закономерности ориентационно-упругого поведения должны измениться. Можно ожидать, что оно гораздо сильнее будет зависеть как от молекулярно-массовых характеристик, так и от структуры мономерного звена.

Важной задачей является изучение взаимодействия полимерных жидкокристаллов с подложкой. В частности, уже первые качественные результаты показывают, что помимо химической структуры на энергию сцепления ЖК-полимера с поверхностью подложки существенно влияют ММ и полидисперсность образца [38, 94, 123]. Значение исследований в этом направлении обусловлено тем, что возможности практического ис-

пользования жидкокристаллов в значительной степени определяются характером их сцепления с подложкой [39, 42, 43].

С задачами получения ЖК-материалов с заданными свойствами связано и изучение динамических свойств полимерных жидкокристаллов. Данные исследования имеют и большое фундаментальное значение. Действительно, как указывалось выше, на сегодняшний день практически невыясненным остается влияние структуры мономерного звена на коэффициенты вязкости ЖК-полимера. При этом даже для низкомолекулярных нематиков динамические характеристики очень сильно зависят от молекулярных параметров [165]. В случае ЖК-полимеров задача установления таких зависимостей значительно усложняется вследствие влияния молекулярно-массовых и конформационных характеристик. Соответственно необходимо для каждой полимерной ЖК-системы проанализировать изменение коэффициентов вязкости в возможно более широком интервале ММ, от олигомерной области до гауссовой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freedericksz V., Repiewa A. // Phys. Ztschr. 1927. B. 42. S. 532.
2. Фредерикс В.К., Золина В.В. // Журн. Рос. физ.-хим. о-ва. Ч. физ. 1930. Т. 62. № 5. С. 457.
3. Freedericksz V.K., Zolina V.V. // Trans. Faraday Soc. 1933. V. 29. № 9. P. 919.
4. Фредерикс В.К., Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1935. № 8–9. С. 528.
5. Zwetkoff V.N. // Acta Physicochim. URSS. 1937. B. 6. № 6. S. 885.
6. Де Женн П. Физика жидкокристаллов. М.: Мир, 1977.
7. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидкокристаллов. М.: Наука, 1978.
8. Чандрасекар А. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
9. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
10. Robinson C. // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. Pt. 4. P. 571.
11. Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по жидким кристаллам. Иваново, 1974. С. 214.
12. Roviello A., Sirigu A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1975. V. 13. № 8. P. 455.

13. Скороходов С.С. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 161.
14. Ciferry A. // Polymer Liquid Crystals / Ed. by Ciferry A., Krigbaum W.R., Meyer R.B. New York; London: Acad. Press, 1982. P. 63.
15. Finkelmann H. // Polymer Liquid Crystals / Ed. by Ciferry A., Krigbaum W.R., Meyer R.B. New York; London: Acad. Press, 1982. P. 35.
16. Shibaev V.P., Plate N.A. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 60/61. P. 173.
17. Finkelmann H., Rehage R. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 60/61. P. 99.
18. Шибаев В.П. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 190.
19. Reck W., Ringsdorf H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 4. P. 291.
20. Berg S., Krone V., Ringsdorf H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. № 6. P. 381.
21. Gilbert R.D., Patton P.A. // Prog. Polym. Sci. 1983. V. 9. № 2–3. P. 115.
22. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
23. Frank F.C. // Disc. Faraday Soc. 1958. V. 25. P. 19.
24. Zwetkoff V.N. // Acta Physicochim. URSS. 1942. B. 16. № 3–4. S. 132.
25. Maier W., Saupe A. // Z. Naturforsch. 1959. B. 14a. № 10. S. 882.
26. Oseen C. // Fortschr. Chem. Phys. und Phys. Chem. 1929. B. 20. № 2. S. 25.
27. Oseen C. // Ztschr. Krist. 1931. B. 79. № 1–4. S. 173.
28. Oseen C. // Trans. Faraday Soc. 1933. V. 29. № 9. P. 883.
29. Zocher H. // Trans. Faraday Soc. 1933. V. 29. № 9. P. 943.
30. Zocher H. // Ann. Phys. 1938. B. 31. S. 570.
31. Dunmur D., Toriyama K. // Handbook of Liquid Crystals / Ed. by Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess H.-W., Vill V. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. V. 1. P. 253.
32. Nehring J., Saupe A. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 1. P. 337.
33. Stannarius R. // Handbook of Liquid Crystals / Ed. by Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess H.-W., Vill V. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. V. 2A. P. 60.
34. Filippov A.P., Surendranath V. // Liq. Cryst. 1999. V. 26. № 6. P. 817.
35. Saupe A. // Z. Naturforsch. 1960. B. 15a. № 1. S. 815.
36. Pierancki P., Brochard F., Guyon E. // J. Phys. 1973. Т. 34. № 1. P. 35.
37. Цветков В.Н., Сосновский А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1943. Т. 13. № 9–10. С. 353.
38. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Центель З., Потий Х. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1137.
39. Де Же В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982.
40. Коньяр Ш. Ориентация нематических жидкких кристаллов и их смесей. Минск: Университетское, 1986.
41. Блинов Л.М., Кац Е.И., Сонин А.А. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 152. № 3. С. 44.
42. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994.
43. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989.
44. Zwetkoff V. // Acta Physicochim. URSS. 1939. V. 11. № 1. P. 97.
45. Saupe A. // Z. Naturforsch. 1960. B. 15a. № 9. S. 810.
46. Gruler H. // Z. Naturforsch. 1975. B. 30a. № 2. S. 230.
47. Priest G.G. // Phys. Rev. A. 1973. V. 7. № 2. P. 721.
48. Straley J.P. // Phys. Rev. A. 1973. V. 8. № 4. P. 2181.
49. Osipov M.A., Hess A. // Liq. Cryst. 1994. V. 16. № 5. P. 845.
50. Karat P.P., Madhusudana N.V. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1977. V. 40. № 1–4. P. 239.
51. Цветков В.Н., Цветков Н.В., Зуев В.В., Диденко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1255.
52. Tsvetkov N.V., Zuev V.V., Tsvetkov V.N. // Liq. Cryst. 1997. V. 22. № 3. P. 245.
53. Gruler H. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 12. P. 5408.
54. Helfrich W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1974. V. 26. № 1–2. P. 1.
55. Flory P.J. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 6. P. 1141.
56. Onsager L. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. № 4. P. 627.
57. Семенов А.Н., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 38. № 1. P. 125.
58. Семенов А.Н., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 38. № 1. P. 132.
59. Семенов А.Н., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 38. № 1. P. 141.

60. Ronca G., Yoon D.Y. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 6. P. 3295.
61. Ronca G., Yoon D.Y. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 2. P. 925.
62. Gupta A.M., Edwards F.M. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 2. P. 1588.
63. Tkachenko A., Rabin Y. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 25. P. 8646.
64. Гомлиб Ю.Я., Медведев Г.А., Люлин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. V. 39. № 3. P. 493.
65. Бирштейн Т.М., Колегов Б.И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. Р. 2519.
66. De Gennes P.G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1977. V. 34. № 8. P. 177.
67. De Gennes P.G. // Polymer Liquid Crystal / Ed. by Ciferri A., Krigbaum W.R., Meyer R.B. New York; London: Acad. Press, 1982. P. 115.
68. Meyer R.B. // Polymer Liquid Crystal / Ed. by Ciferri A., Krigbaum W.R., Meyer R.B. New York; London: Acad. Press, 1982. P. 133.
69. Гросберг А.Ю., Жестков А.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 38. № 1. Р. 86.
70. Kuzuu N., Doi M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. № 10. P. 3486.
71. Kuzuu N., Doi M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1984. V. 53. № 3. P. 1031.
72. Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. Р. 2467.
73. DuPre D.B. // Polymer Liquid Crystals / Ed. by Ciferri A., Krigbaum W.R., Meyer R.B. New York; London: Acad. Press, 1982. P. 165.
74. Duke R.W., DuPre D.B. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 7. P. 2759.
75. DuPre D.B., Duke R.W. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 1. P. 143.
76. Guha-Sridhar C., Hines W.A., Samulski E.T. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 3. P. 947.
77. Hakemi H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 153. P. 99.
78. Se K., Berry G.C. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 153. P. 133.
79. Hurd A.J., Fraden S., Lonberg F., Meyer R.B. // J. Phys. 1985. V. 46. № 6. P. 905.
80. Sigaud G., Yoon D.Y., Griffin A.C. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 6. P. 875.
81. Furuya H., Abe A., Fuhrmann K., Ballauff H., Fischer E.W. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2999.
82. Gilli J.M., Sixou P., Blumstain A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1985. V. 23. № 7. P. 379.
83. Coles H.J., Sefton M.S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1985. V. 1. № 5. P. 159.
84. Hopwood A.I., Coles H.J. // Polymer. 1985. V. 26. № 9. P. 1312.
85. Sefton M.S., Coles H.J. // Polymer. 1985. V. 26. № 9. P. 1319.
86. Пашковский Е.Э., Литвина Т.Г., Штилле В., Штробл Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1272.
87. Mattuossi H., Veyssie M. // J. Phys. 1989. V. 50. № 1. P. 99.
88. Пашковский Е.Э., Билибин А.Ю., Саминский А.Е., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 350.
89. Casagrande C., Fabre P., Veyssie M., Weill C., Finkelmann H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. V. 113. P. 193.
90. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Смирнова Г.С., Скороходов С.С., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 104.
91. 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.
92. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С., Zentel R. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1357.
93. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 270.
94. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1048.
95. Андреева Л.Н., Филиппов А.П., Цветков В.Н., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 4. С. 672.
96. Andreeva L.N., Filippov A.P., Tsvetkov V.N., Bilibin A.Yu. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 300. P. 191.
97. Филиппов А.П., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 391.
98. Филиппов А.П., Lindau J. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1138.
99. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: ЛГУ, 1984.
100. Аверьянов Е.М., Осипов М.А. // Успехи физ. наук. 1990. Т. 160. № 5. С. 89.

101. Аверьянов Е.М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука, 1999.
102. Haller I. // Prog. Solid State Chem. 1975. V. 10. № 2. P. 103.
103. Casagrande C., Veyssie M., Weill C., Finkelman H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1983. V. 92. № 2. P. 49.
104. Rupp W., Grossmann H.P., Stoll B. // Liq. Cryst. 1988. V. 3. № 5. P. 583.
105. Noirez L., Keller P., Cotton J.P. // Liq. Cryst. 1995. V. 18. № 1. P. 129.
106. Richardson R., Barmatov E.B., Whitehouse I.J., Shibaev V.P., Yongjie T., Godinho M.H.F. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 330. P. 285.
107. Kirste R.G., Ohm H.G. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 3. P. 179.
108. Keller P., Carvalho B., Cotton J.P., Lambert M., Moussa F., Pepy G. // J. Phys. Lett. 1985. V. 46. P. L1065.
109. Esnault P., Volino F., Martins A.F., Kumar S., Blumstein A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 157. P. 143.
110. Строганов Л.Б., Прохоров А.Н., Галиуллин Р.А., Киреев Е.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 146.
111. Рогунова М.А., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 46.
112. Барматов Е.Б., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 162.
113. Shibaev V.P., Barmatov E.B., Stroganov L.V. // Modern Topics in Liquid Crystals/Ed. by Buka A. Singapore: World Sci., 1993. P. 73.
114. Барматов Е.Б., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 848.
115. Филиппов А.П., Андреева Л.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 799.
116. Скороходов С.С., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1144.
117. Беляев В.В., Иванов С.А., Гребенкин М.Ф. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 6. С. 1160.
118. Klein T., Jun H.X., Esnault P., Blumstein A., Valino F. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 9. P. 3731.
119. Emsley J.M., Luckhurst G.R., Shilstone G.N. // Mol. Phys. 1984. V. 54. № 4. P. 1023.
120. Abe A., Furuya H. // Polym. Bull. 1988. V. 19. № 4. P. 403.
121. Esnault P., Galland D., Volino F., Blumstein R.B. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988. V. 157. P. 409.
122. Furuya H., Dries T., Fuhrmann K., Abe A., Ballauff M., Fischer E. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 18. P. 4122.
123. Филиппов А.П. Дис. ... док. физ.-мат. наук. СПб.: ИВС РАН, 2001.
124. McMillan W.L. // Phys. Rev. A. 1971. V. 4. № 3. P. 1238.
125. McMillan W.L. // Phys. Rev. A. 1972. V. 6. № 3. P. 937.
126. De Gennes P.G. // Solid State Commun. 1972. V. 10. № 9. P. 753.
127. Cheung L., Meyer R.B., Gruler H. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. № 6. P. 349.
128. Delaye M., Ribotta R., Durand G. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. № 7. P. 443.
129. Cladis P.E. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. № 19. P. 1200.
130. Filippov A.P., Zuev V.V. // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 20. № 10. P. 552.
131. Филиппов А.П., Зуев В.В., Кевер Е.Е. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1145.
132. Cladis P.E. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. № 1. P. 48.
133. Губина Т.И., Костромин С.Г., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 394.
134. Le Barny P., Dubois J.-C., Friedcich C., Noel C. // Polym. Bull. 1986. V. 15. № 4. P. 341.
135. Фрейдзон Я.С., Бойко Н.И., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 6. С. 1419.
136. Костромин С.Г., Шибаев В.П., Geßner U., Cackovic H., Springer J. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. P. 1566.
137. Лен Ж.М. Супрамолекулярная химия. Новосибирск: Наука, 1998.
138. Kato T., Frechet J.M.J. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 9. P. 3818.
139. Ujiie S., Iimura K. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 12. P. 3174.
140. Bazuin C.G., Tork A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 26. P. 8877.
141. Tal'roze R.V., Kuptsov S.A., Sycheva T.I., Bezborodov V.S., Plate N.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 25. P. 8689.
142. Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 564.
143. Percec V., Johansson G., Rodenhouse R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 9. P. 2563.

144. Kato T., Mizoshita N., Kanie K. // *Macromol. Rapid Commun.* 2001. V. 22. № 11. P. 797.
145. Paleos C.M., Tsiorvas D. // *Liq. Cryst.* 2001. V. 28. № 8. P. 1127.
146. Barmatov E.B., Filippov A.P., Andreeva L.N., Barmatova M.V., Kremer F., Shibaev V.P. // *Macromol. Rapid Commun.* 1999. V. 20. № 10. P. 521.
147. Филиппов А.П., Андреева Л.Н., Барматов Е.Б., Барматова М.В., Grande S., Kremer F., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 487.
148. Filippov A.P., Andreeva L.N., Barmatov E.B., Barmatova M.V., Kremer F., Shibaev V.P. // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 201. № 17. P. 2591.
149. Filippov A.P., Andropov V.V., Barmatov E.B., Barmatova M.V., Kremer F., Shibaev V.P. // *Liq. Cryst.* 2000. V. 27. № 12. P. 1585.
150. Barmatov E.B., Grande S., Filippov A.P., Barmatova M.V., Kremer F., Shibaev V.P. // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 201. № 17. P. 2603.
151. Филиппов А.П., Андропов В.В., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 809.
152. Barmatov E.B., Filippov A.P., Shibaev V.P. // *Liq. Cryst.* 2001. V. 28. № 4. P. 511.
153. Андропов В.В., Барматов Е.Б., Шибаев В.П., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1111.
154. Кунцевич Е.В., Андропов В.В., Филиппов А.П., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2003. № 1. С. 126.
155. Андропов В.В., Барматов Е.Б., Шибаев В.П., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 10. С. 1760.
156. Barmatov E.B., Barmatova M.V., Kremer F., Shibaev V.P. // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 201. P. 2597.
157. Андропов В.В., Барматов Е.Б., Филиппов А.П. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2002. № 1. С. 86.
158. Majnusz I., Catala J.M., Lenz R.W. // *Eur. Polym. J.* 1983. V. 19. № 10–11. P. 1043.
159. Kricheldorf H.R., Doring V., Eckhardt V. // *Makromol. Chem.* 1988. B. 189. № 6. S. 1425.
160. Briigging W., Kampschulte U., Shmidt H.-W., Heitz W. // *Makromol. Chem.* 1988. B. 189. № 12. S. 2755.
161. Falk U., Spiess H.W. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1989. V. 10. № 4. P. 149.
162. Hohlweg M., Shmidt H.-W. // *Makromol. Chem.* 1989. B. 190. № 7. S. 1587.
163. Galda P., Kistner D., Martin A., Ballauff M. // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 7. P. 1595.
164. Bhowmik P.K., Han H. // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 20. P. 5294.
165. Беляев В.В. Вязкость нематических жидкких кристаллов. М.: Физматлит, 2002.

Magnetooptical Properties of Polymer Liquid Crystals

A. P. Filippov

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

Abstract—Magnetooptical properties of LC polymers with appreciably different macromolecular architectures, namely, linear polymers, comb-shaped polymers with side-chain mesogenic nuclei, and comb-shaped polymers with a mixed structure containing mesogenic nuclei in main and side chains, are summarized. The effects of molecular mass and conformation parameters, as well as the structure of the repeating unit in LC polymers, on their optical, orientation, elastic, and dynamic characteristics are analyzed. A nematic–smectic phase transition in polymers and the properties of a high-molecular-mass reentrant phase are discussed. The influence of hydrogen bonds on the orientational and elastic behavior of comb-shaped LC copolymers and hydrogen-bonded LC blends of these copolymers with low-molecular-mass nonmesogenic additives is examined.