

УДК 541.64:539.2:535.5:547.462.3

МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕМАТИЧЕСКИХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ¹

© 2005 г. Е. В. Куницевич*, В. В. Андропов*, А. П. Филиппов*,
Е. Б. Барматов**, В. П. Шибаев**

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

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 02.02.2004 г.
Принята в печать 28.07.2004 г.

Методом пороговых переходов Фредерикса в магнитном поле исследованы ориентационные упругие деформации в термотропной нематической фазе гребнеобразных сополимеров с боковыми цианобифенильными мезогенными группами и фрагментами малеиновой кислоты в функциональном компоненте. В таких сополимерах формируются практически только внутримолекулярные водородные связи, и их образование не приводит к возникновению новых мезогенных групп. Параметр порядка, анизотропия упругости и вращательная вязкость исследованных функционализированных ЖК-сополимеров не зависят от концентрации кислотного компонента, т.е. их магнитооптические свойства качественно подобны поведению гребнеобразных ЖК-сополимеров, в которых водородные связи отсутствуют. При этом свойства сильно отличаются от наблюдавшихся для функционализованных ЖК-сополимеров, в которых формируются как внутри-, так и межмолекулярные водородные связи и образуются новые водородно связанные мезогенные группы.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] представлены результаты исследований оптических, ориентационно-упругих и динамических свойств гребнеобразных ЖК-сополимеров, содержащих в боковых цепях фенилбензоатные мезогенные ядра и функциональные карбоксильные группы – фрагменты алкилокси-бензойных кислот. Такие функционализированные ЖК-сополимеры используют в качестве полимерной матрицы при приготовлении водородно связанных ЖК-смесей с низкомолекулярными немезогенными добавками [4–8]. Наличие мезогенных ядер обусловливает возникновение в полимерах и смесях ЖК-порядка, а кислотные группы обеспечивают реализацию в системе водородных связей.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32123).

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

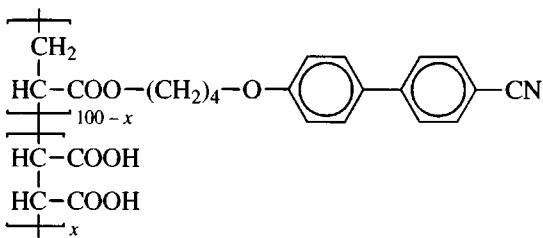
Формирование таких связей приводит к образованию новых и удлинению существующих мезогенных групп, что заметно сказывается на магнитооптическом поведении ЖК-сополимеров. Обнаружено возрастание параметра порядка S и анизотропии упругости K_3/K_1 при увеличении числа водородно связанных мезогенных групп (K_1 и K_3 – модули ориентационной упругости поперечного и продольного изгибов соответственно) [1, 2]. Характер водородных связей зависит от длины гибких алкильных цепочек в кислотных мономерных звеньях. В сополимерах с коротким гибким фрагментом формируются преимущественно внутримолекулярные связи между кислотной группой и карбонилом сложноэфирной группы мезогенного ядра. Удлинение спейсера сопровождается быстрым увеличением количества межмолекулярных водородных связей между кислотными группами [1, 2] и приводит к быстрому росту эффективной вращательной вязкости γ_1^* и энергии активации W ориентационных про-

Значения M_w , температуры T_{N-I} , удельной диамагнитной анизотропии $\Delta\chi_o$ и энергии активации W сopolимеров ЦБ–МК- x

Сополимер	x , мол. %	$M_w \times 10^3$	T_{N-I} , К	$\Delta\chi_o \times 10^6$	W, К	
					$\alpha = 1$	$\alpha = 2$
ЦБ–МК-05	5	4.2	382.0	2.77	11600	8700
ЦБ–МК-15	15	4.6	379.5	2.66	12500	9200
ЦБ–МК-30	30	4.6	378.5	2.44	11400	8000
ЦБ–МК-41	41	4.9	381.5	2.26	13200	8500

цессов, т.е. динамические характеристики нематических полимеров определяются главным образом формированием в них межмолекулярных водородных связей [3].

Представляется интересным изучить магнитооптические свойства ЖК-полимеров, в которых образуются только внутримолекулярные водородные связи и не возникают новые мезогенные группы. С этой целью в настоящей работе исследованы ориентационные упругие деформации в нематической фазе функционализированных гребнеобразных ЖК-сopolимеров, содержащих мономерные звенья с цианобифенильными (ЦБ) мезогенными группами и звенья с малеиновой кислотой (МК)



Мольную долю x кислотного компонента варьировали от 5 до 41 мол. %. Как показано в работе [9], в сopolимерах ЦБ–МК- x реализуются преимущественно внутримолекулярные водородные связи, что приводит к образованию циклических структур около основной цепи. Соответственно следует ожидать некоторого повышения жесткости полимерной цепи, тем большего, чем выше доля кислотного компонента. Эти изменения могут привести к варьированию оптических, ориентационно-упругих и динамических свойств ЖК-сopolимеров. Отметим, что реализация межмолекулярных связей в ЦБ–МК- x затруднена по стericским причинам – из-за большой длины боковых групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сopolимеров и особенности их фазового поведения описаны в работе [9]. Значения M_w , полученные методом ГПХ, приведены в таблице. Там же представлены температуры T_{N-I} фазового перехода нематическая фаза N –изотропный расплав I . Значения T_{N-I} определяли методом поляризационной микроскопии. При увеличении доли кислотного мономера фазовое поведение сopolимеров ЦБ–МК- x изменяется: при $x > 10$ мол. % после нематической фазы появляется смектическая Sm [9]. В данной работе свойства смектической фазы не рассматриваются, и для того, чтобы избежать влияния флюктуаций смектического порядка на получаемые характеристики, мы не проводили измерения ближе, чем за 5° до точки фазового перехода N – Sm .

В работе использовали метод пороговых переходов Фредерикса в магнитном поле [10–12], особенности применения которого к ЖК-полимерам подробно описаны ранее [13, 14]. Для исследованных высокомолекулярных жидкых кристаллов удалось получить только гомеотропную текстуру, когда директор нематика перпендикулярен к плоскости подложки. Для этого поверхности стекол протравливали в серной кислоте и промывали дистиллированной водой. Препараты прокаливали в течение 3–5 ч при $T = T_{N-I} + (5–10)^\circ\text{C}$.

Применение метода переходов Фредерикса к изучению деформаций гомеотропных слоев позволяет получать значения и температурные зависимости ДЛП Δl , отношения константы упругости продольного изгиба к удельной диамагнитной анизотропии $K_3/\Delta\chi$, анизотропии ориентационной упругости K_3/K_1 и вращательной вязкости γ_1 . Следует особо отметить, что при деформации продольного изгиба экспериментально определяли значения эффективной вращательной вязкости

γ_1^* , так называемой “bend-вязкости” [12]. Вследствие гидродинамического течения, вызванного ориентационной деформацией, величина эффективной вязкости γ_1^* меньше значений истинного коэффициента вращательной вязкости γ_1 и сильно зависит от напряженности магнитного поля H . При анализе и обсуждении экспериментальных результатов мы использовали только значения вязкости γ_1^* , полученные путем экстраполяции зависимости $\gamma_1^*(H)$ к значениям относительной напряженности магнитного поля $H/H_c \rightarrow 1$, где H_c – критическое магнитное поле в переходе Фредерикса [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Двойное лучепреломление

На рис. 1 значения оптической анизотропии Δn сополимеров ЦБ–МК- x представлены в зависимости от приведенной температуры $\tau = T/T_{N-I}$. Они имеют вид, типичный для нематических жидкокристаллов: скачкообразное увеличение Δn при T_{N-I} и затем его плавное возрастание при понижении температуры. Такое поведение Δn определяется изменением параметра ориентационного порядка S с температурой, так как в первом приближении $\Delta n \sim S$.

При одинаковых приведенных температурах τ абсолютные значения двойного лучепреломления ЦБ–МК- x на 30–50% превосходят Δn для функционализованных ЖК-сополимеров с фенилбензоатными мезогенными ядрами [1, 2]. Это различие связано с тем, что мезогенные компоненты ЦБ–МК- x содержат более оптически-анизотропные цианобифенильные группы. Качественно сказанное подтверждается тем, что значения Δn , полученные для ЦБ–МК- x , близки к оптической анизотропии низкомолекулярных нематиков с цианобифенильными мезогенными ядрами [15].

Наиболее важно то обстоятельство, что величина Δn не зависит от состава ЦБ–МК- x : экспериментальные точки, соответствующие сополимерам с различной долей кислотного компонента x , в пределах погрешности укладываются на единую температурную зависимость (рис. 1). Абсолютное значение оптической анизотропии нематика связано со структурой его молекул и

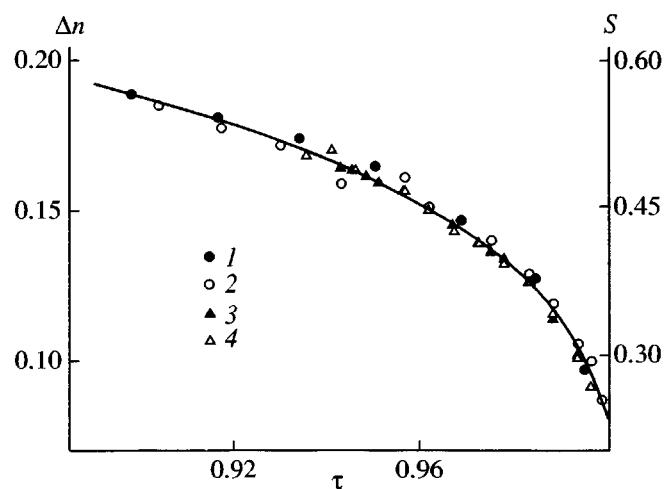


Рис. 1. Зависимости ДЛП Δn (точки 1–4) и степени межмолекулярного ориентационного порядка S (кривая 5) от относительной температуры τ для ЖК-сополимеров ЦБ–МК-05 (1), ЦБ–МК-15 (2), ЦБ–МК-30 (3) и ЦБ–МК-41 (4).

определяется величиной их анизотропии поляризуемости $\Delta\alpha$. В пренебрежении слабым изменением с температурой плотности ρ и среднего показателя преломления n_{av} для высокомолекулярных нематиков справедливо приближенное соотношение

$$\Delta n \sim (\Delta\alpha_0/M_0)S, \quad (1)$$

где M_0 и $\Delta\alpha_0$ – ММ и анизотропии поляризуемости мономерного звена соответственно. Записывая соотношение (1) в таком виде, учитываем, что именно повторяющееся звено полимера является основной структурной единицей, ответственной за их ориентационные и оптические свойства [16], и, следовательно, анализируя данные по ДЛП полимерных жидкокристаллических кристаллов, можно оперировать величинами, относящимися к мономерному звену, а не к макромолекуле в целом. Величина $\Delta\alpha_0$ исследованных ЖК-сополимеров определяется главным образом анизотропией поляризуемостей фениленовых циклов мезогенного ядра. Как следствие при уменьшении доли кислотного компонента в ЦБ–МК- x анизотропия $\Delta\alpha_0$ увеличивается. Однако при этом возрастает и средняя ММ мономерного звена M_0 , и как показывает анализ, скорость изменения $\Delta\alpha_0$ и M_0 приблизительно совпадает. Можно заключить, что степень ориентационного порядка S функционализован-

ных ЖК-сополимеров ЦБ–МК-*x* практически не зависит от их состава.

Параметр ориентационного порядка

Для оценки величины параметра *S* мы использовали формальный подход Haller [17], который, проанализировав рефрактометрические данные для большого числа нематиков, показал, что зависимость Δn от τ может быть описана соотношением

$$\Delta n = \Delta n_0(1 - \beta\tau)^\gamma, \quad (2)$$

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

$$S = \Delta n / \Delta n_0 = (1 - \beta\tau)^\gamma \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) не имеют строгого физического смысла, но достаточно хорошо описывают экспериментальные данные и часто используются для оценки параметра порядка *S*. Точность определения *S* по рефрактометрическим данным составляет около 10% [17].

Учитывая, что параметр порядка *S* исследованных нематических сополимеров не изменяется при вариации их состава, при определении значений *S* мы использовали совокупность всех экспериментальных точек зависимостей Δn от τ , полученных для всех сополимеров ЦБ–МК-*x*. Зависимость *S* от τ приведена на рис. 1. Абсолютные значения параметра порядка для ЦБ–МК-*x* близки к *S* для обычных гребнеобразных ЖК-полимеров: они увеличиваются от 0.23 в точке фазового перехода *N*–*I* до 0.6 при $T = T_{N-I} - 30^\circ\text{C}$.

Для контроля по формулам (2) и (3) были определены зависимости *S* от τ для каждого сополимера ЦБ–МК-*x* в отдельности. Оказалось, что в исследованном интервале температур значения параметра *S* для сополимеров ЦБ–МК-*x* различного состава совпадают с точностью до 10%, причем регулярного изменения *S* при вариации доли кислотного компонента не наблюдается. Таким образом, в отличие от исследованных ранее функционализованных сополимеров степень

межмолекулярного ориентационного порядка нематической фазы ЦБ–МК-*x* не зависит от их состава.

Константы ориентационной упругости

Чтобы от определяемых экспериментально в методе пороговых переходов Фредерикса отношений $K_c/\Delta\chi$ перейти к значениям констант упругости, необходимо знать величину диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$ исследуемого нематика. Значения $\Delta\chi$ оценивали по методу [18]. При этом диамагнитную анизотропию полностью ориентированного нематика $\Delta\chi_0$ определяли, используя выводы работы Цветкова [19], в которой показано, что мольная величина диамагнитной анизотропии $\Delta\chi_\mu$ определяется вкладом сильно анизотропных структурных единиц, в нашем случае – фениленовых циклов мезогенного ядра макромолекул ЦБ–МК-*x*. Тогда, учитывая, что для ЖК-полимеров структурной единицей, ответственной за их равновесные свойства, является мономерное звено, можно записать

$$\Delta\chi_0 \approx N_0 \Delta\chi_{\mu-\text{Ph}} \rho / M_0, \quad (4)$$

где $\Delta\chi_{\mu-\text{Ph}}$ – мольная диамагнитная анизотропия фениленовых циклов, N_0 – их число в мономерном звене. Точность определения $\Delta\chi_0$ по соотношению (4) достаточно высока: вычисленные таким образом значения $\Delta\chi_0$ отличаются от экспериментально найденных величин диамагнитной анизотропии термотропных нематиков не более чем на 15% [18, 20, 21]. Используя среднее по литературным данным значение $\Delta\chi_{\mu-\text{Ph}} = (340 \pm 10) \times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ [19–21], легко получить величину $\Delta\chi_0$ для исследованных ЖК-сополимеров. Значения $\Delta\chi_0$ приведены в таблице. Изменение $\Delta\chi$ с температурой учитывали, принимая во внимание то обстоятельство, что удельная диамагнитная анизотропия нематика является однозначной функцией его параметра порядка $\Delta\chi = \Delta\chi_0 S$. Температурные зависимости $\Delta\chi$ представлены на рис. 2. Как и следовало ожидать, их вид качественно соответствует изменению $\Delta\chi$ с температурой, наблюдаемому обычно для низкомолекулярных нематиков [21]. При этом вычисленные для полимеров значения диамагнитной анизотропии близки к $\Delta\chi$ для низкомолекулярных соединений, структура молекул которых близка к структуре

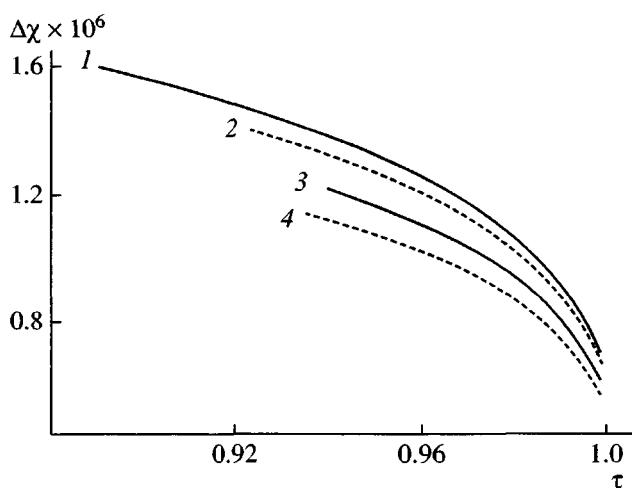


Рис. 2. Температурные зависимости $\Delta\chi$ для ЦБ-МК-05 (1), ЦБ-МК-15 (2), ЦБ-МК-30 (3) и ЦБ-МК-41 (4).

мономерного звена полимера, и возрастают с увеличением доли мезогенного компонента.

На рис. 3 полученные для ЦБ-МК- x константы упругости продольного изгиба K_3 отложены в зависимости от относительной температуры τ . Значения K_3 для исследованных функционализованных сополимеров по порядку величины близки к K_3 для термотропных полимерных жидкких кристаллов [16] и для низкомолекулярных нематиков, строение молекул которых близко к структуре мезогенного компонента ЦБ-МК- x [21].

Различие в величинах K_3 для ЖК-сополимеров ЦБ-МК- x достаточно велико, однако оно практически полностью лежит в пределах экспериментальной ошибки при определении величины, которая превышает 20% (погрешность при определении $K_3/\Delta\chi$ составляет 10% и $\Delta\chi$, как указывалось выше, 15%). Кроме того, систематического изменения K_3 с концентрацией кислотного компонента x не наблюдается.

Как известно, величиной более чувствительной, чем сами константы K_i , к структуре молекул нематика является анизотропия упругости — отношение констант упругости продольного и попечерного изгибов K_3/K_1 . Однако, как видно на рис. 4, в случае ЖК-сополимеров ЦБ-МК- x отношение K_3/K_1 практически не зависит от состава. Такое поведение характерно для термотропных нематических полимеров, для которых обычно измене-

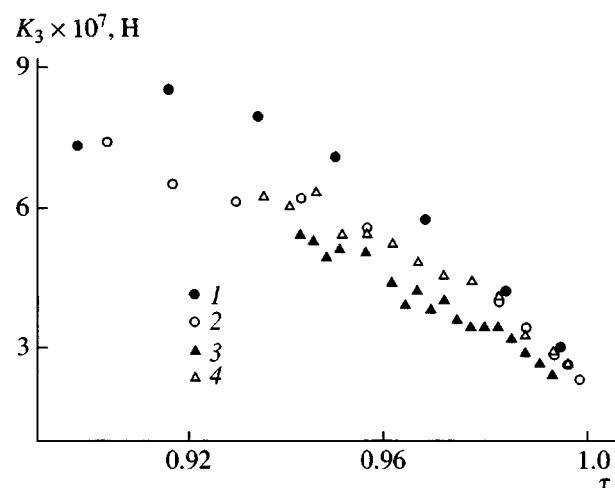


Рис. 3. Зависимости констант упругости продольного изгиба K_3 от относительной температуры τ для ЖК-сополимеров ЦБ-МК-05 (1), ЦБ-МК-15 (2), ЦБ-МК-30 (3) и ЦБ-МК-41 (4).

ние расстояния между мезогенными группами никак не сказывается на величине анизотропии упругости [16]. Следует также отметить, что отношение K_3/K_1 для исследованных ЖК-сополимеров меняется в пределах 0.5–0.9, и, по-видимому, такие значения K_3/K_1 типичны для гребнеобразных полимерных нематиков [16].

Следовательно, формирование водородных связей в ЖК-сополимерах ЦБ-МК- x практически не сказывается на величине отношения K_3/K_1 . В случае функционализованных сополимеров, ис-

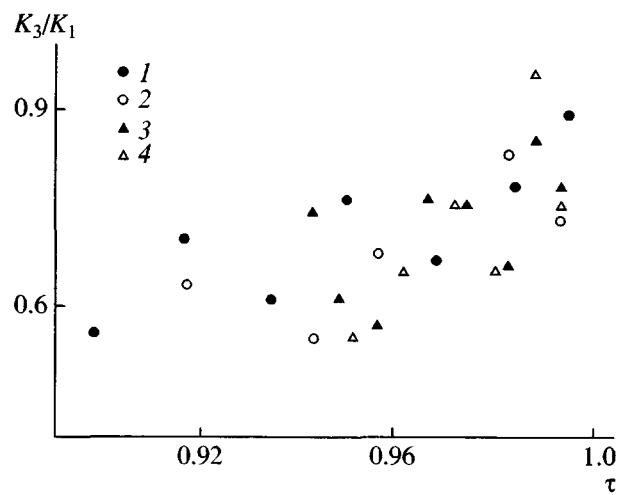


Рис. 4. Зависимости анизотропии упругости K_3/K_1 от температуры τ для ЖК-сополимеров ЦБ-МК-05 (1), ЦБ-МК-15 (2), ЦБ-МК-30 (3) и ЦБ-МК-41 (4).

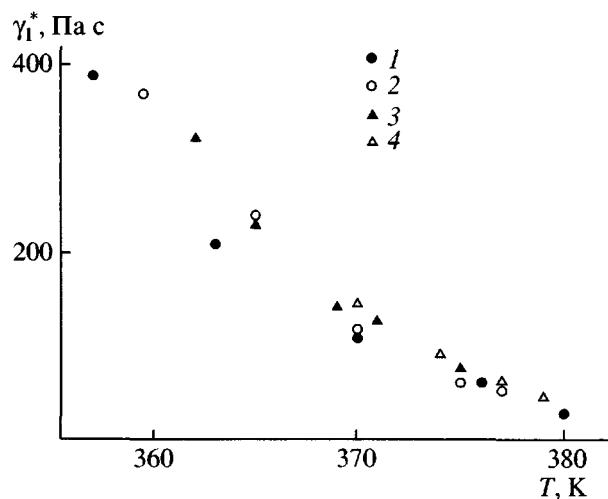


Рис. 5. Зависимости кажущейся вращательной вязкости γ_1^* от абсолютной температуры T для ЖК-сополимеров ЦБ-МК-05 (1), ЦБ-МК-15 (2), ЦБ-МК-30 (3) и ЦБ-МК-41 (4).

следованных в работах [1, 2], наблюдаемый рост анизотропии упругости при увеличении числа водородных связей обусловлен изменением средней длины мезогенных групп вследствие формирования новых или удлинения существующих мезогенных ядер, чего не происходит в исследованных в данной работе ЦБ-МК- x .

Динамика процессов переориентации

На рис. 5 для исследованных ЖК-сополимеров представлены зависимости кажущейся вращательной вязкости γ_1^* от абсолютной температуры T . Значения коэффициента γ_1^* , полученные для ЦБ-МК- x , достаточно велики. Даже вблизи фазового перехода $N-I$ величина γ_1^* заметно превышает 10 Па с. Это более чем на порядок пре- восходит типичные значения вращательной вязкости для низкомолекулярных нематиков, в том числе и построенных путем образования водородных связей между молекулами компонентов [22].

Коэффициенты γ_1^* для ЦБ-МК- x интересно сравнить с соответствующими величинами для обычных гребнеобразных ЖК-полимеров, в которых водородные связи отсутствуют. При одинаковых температурах значения γ_1^* для сополимеров ЦБ-МК- x по порядку величины совпадают с γ_1 обычных нематических гребнеобразных по-

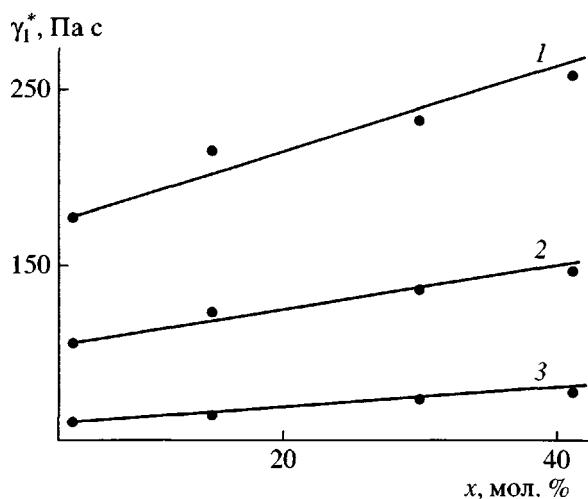


Рис. 6. Зависимости эффективной вращательной вязкости γ_1^* функционализованных сополимеров ЦБ-МК- x от мольной доли кислотного компонента x при 365 (1), 370 (2) и 375 К (3).

лимеров, близких по ММ к изученным в настоящей работе образцам [16]. С другой стороны, вращательная вязкость исследованных жидкокристаллов заметно меньше, чем γ_1^* функционализованных ЖК-сополимеров, в которых реализуются межмолекулярные водородные связи [3, 23]. Уже эти факты позволяют предположить, что формирование внутримолекулярных водородных связей гораздо меньше влияет на скорость процессов переориентации директора.

На рис. 6 для ряда температур представлена зависимость эффективной вращательной вязкости γ_1^* от состава ЖК-сополимеров ЦБ-МК- x . Коэффициенты γ_1^* незначительно увеличиваются при возрастании доли кислотного компонента x . Это можно связать с влиянием двух факторов.

Во-первых, около основной цепи макромолекул ЦБ-МК- x образуются водородно связанные циклы. Это может привести к увеличению их жесткости и соответственно к повышению γ_1^* , так как вращательная вязкость высокомолекулярных нематиков зависит от конформации и упаковки макромолекул в расплаве [24]. Однако анализ, проведенный с использованием принципа аддитивности гибкостей [25], показывает, что увеличение жесткости при переходе от ЦБ-МК-05 к ЦБ-МК-41 не превышает 10%, и конформация макромолекул при формировании внутримо-

лекулярных водородных связей изменится очень мало. Следовательно, циклизация основной цепи не приведет к ощутимому изменению коэффициента γ_1^* .

Во-вторых, увеличение эффективной вращательной вязкости γ_1^* можно связать с изменением ММ при переходе от сополимера к сополимеру (таблица). В общем виде зависимость вязкости от ММ описывается соотношением

$$\gamma_1 \sim M^b \quad (5)$$

Известно, что для гребнеобразных полимеров акрилового ряда в интервале 360–380 К значения b лежат в пределах 1.6–2.5 [16]. ММ сополимера ЦБ–МК-41 больше M_w образца ЦБ–МК-05 почти на 10%, следовательно, можно ожидать, что коэффициенты γ_1^* для них будут различаться в 1.3–1.5 раза. Поскольку именно такое изменение γ_1^* наблюдается экспериментально, его полностью можно объяснить изменением ММ исследованных сополимеров.

О том, что образование водородных связей в ЖК-сополимерах ЦБ–МК- x очень слабо влияет на динамику процессов переориентации, свидетельствует и анализ температурной зависимости вязкости. На рис. 7 для исследованных полимерных нематиков представлены зависимости $\gamma_1(T)$ в координатах уравнения Аррениуса

$$\gamma_1 \sim S^\alpha \exp(W/T), \quad (6)$$

где W – энергия активации.

В соответствии с выводами работы [26] показатель степени $\alpha = 1$ для низкомолекулярных веществ с удлиненной цепью сопряжения (например, бифенилов и фенилбензоатов), в то время как для жидких кристаллов, молекулы которых содержат фрагменты с насыщенными связями, $\alpha = 2$. Для линейных ароматических полиэфиров экспериментальные данные лучше описываются соотношением (6) при $\alpha = 2$ [27, 28], а для гребнеобразных ЖК-полимеров обычно трудно выбрать какое-либо значение α [16].

Для сополимеров ЦБ–МК- x экспериментальные точки достаточно хорошо укладываются на прямые. Величина коэффициента корреляции R^*

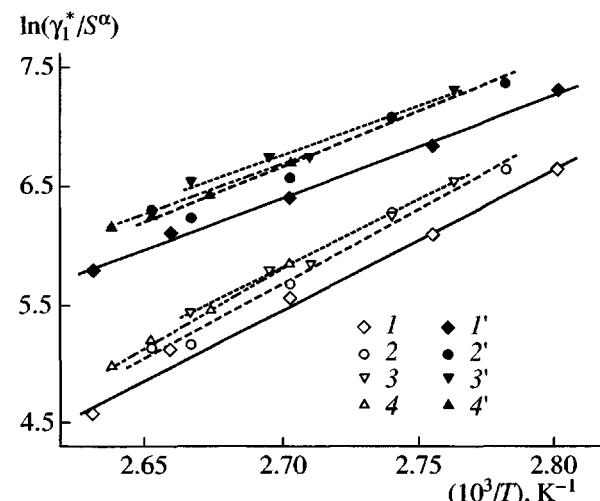


Рис. 7. Зависимости $\ln(\gamma_1^*/S^0)$ от $1/T$ для ЖК-сополимеров ЦБ–МК-05 (1, 1'), ЦБ–МК-15 (2, 2'), ЦБ–МК-30 (3, 3') и ЦБ–МК-41 (4, 4'). $\alpha = 1$ (1–4), и 2 (1'–4').

достаточно велика для всех исследованных в данной работе нематиков ($R^* > 0.99$), при этом для некоторых сополимеров R^* больше при $\alpha = 1$, для других – при $\alpha = 2$, и систематического изменения R^* при вариации состава не наблюдается. Следовательно, и в этом случае невозможно сделать выбор в пользу одного из значений α .

Определенные по наклону прямых рис. 7 энергии активации W для ЦБ–МК- x приведены в таблице. Как при $\alpha = 1$, так и при $\alpha = 2$ получены большие значения W , которые в 2–5 раз превосходят типичные величины W для низкомолекулярных нематиков [22] и близки к энергиям активации для термотропных полимеров [16]. Однако они несколько меньше W для функционализованных ЖК-сополимеров, в которых формируются межмолекулярные водородные связи [3, 23]. Кроме того, и это наиболее важно, в отличие от упомянутых сополимеров энергия W не зависит от числа формирующихся в ЦБ–МК- x водородных связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

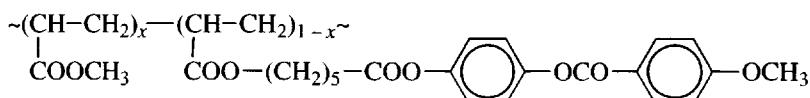
Исследования ориентационных упругих деформаций в магнитном поле термотропных функционализованных сополимеров ЦБ–МК- x показали, что магнитооптические свойства их нематической фазы не зависят от концентрации кислотных мономерных звеньев в макромолеку-

лах ЦБ-МК- x в интервале 5–41 мол. %. Параметр ориентационного порядка S , анизотропия ориентационной упругости K_3/K_1 , эффективная вращательная вязкость γ_1^* и энергия активации W практически не изменяются при увеличении мольной доли функционального компонента, т.е. при возрастании числа водородных связей.

Такое поведение резко отличается от того, что наблюдалось для исследованных ранее функционализированных сополимеров [3, 23]. Для послед-

них увеличение количества водородных связей сопровождается ростом параметра S и отношения K_3/K_1 и приводит к резкому замедлению скорости ориентационных процессов.

При этом изменение оптических и ориентационных свойств функционализированных сополимеров ЦБ-МК- x при вариации состава качественно соответствует тому, что было обнаружено для гребнеобразных ЖК-сополимеров, в которых водородные связи отсутствуют [29]



Для них, как и для ЦБ-МК- x , ориентационно-упругие свойства не зависят от мольной доли немезогенного компонента.

Следовательно, можно заключить, что, если в полимерном жидкокристалле формируются только внутримолекулярные водородные связи и это не приводит к образованию новых мезогенных групп, то магнитооптические поведение ЖК-полимера практически не зависит от числа таких связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. Андропов В.В., Барматов Е.Б., Шибаев В.П., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 10. С. 1760.
4. Barmatov E.B., Filippov A.P., Andreeva L.N., Barmatova M.A., Kremer F., Shibaev V.P. // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 20. № 10. P. 521.
5. 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.
6. 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.
7. Филиппов А.П., Андропов В.В., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 809.
8. Barmatov E.B., Filippov A.P., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 2001. V. 28. № 4. P. 511.
9. Barmatov E.B., Barmatova M.V., Kremer F., Shibaev V.P. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 17. P. 2597.
10. Freedericksz V., Repiewa A. // Phys. Ztschr. 1927. B. 42. S. 532.
11. Freedericksz V.K., Zolina V.V. // Z. fur Kristallogr. 1931. B. 79. № 1–4. S. 255.
12. Pieranski P., Brochard F., Guyon E. // J. Phys. 1973. V. 34. № 1. P. 35.
13. 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.
14. Филиппов А.П., Андреева Л.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 799.
15. Pelzl G. // 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. 128.
16. Филиппов А.П. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб.: ИВС РАН, 2001.
17. Haller I. // Prog. Solid State Chem. 1975. V. 10. № 2. P. 103.
18. Андреев 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.
19. Цветков В.Н., Сосновский А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1943. Т. 13. № 9–10. С. 353.

20. *Де Же В.* Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982.
21. *Stannarius R.* // Handbook of Liquid Crystals / Ed. by Demus D., Goosby J., Gray G.W., Spiess H.-W., Vill V. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. V. 2A. P. 60, 113.
22. *Беляев В.В.* Вязкость нематических жидкых кристаллов. М.: Физматлит, 2002.
23. *Андропов В.В., Барматов Е.Б., Шибаев В.П., Филиппов А.П.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1111.
24. *De Gennes P.G.* // Polymer Liquid Crystal / Ed. by Ci-ferri A., Krigbaum W.R., Meyer R.B. New York; London: Acad. Press, 1982. P. 115.
25. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
26. *Беляев В.В., Иванов С.А., Гребенкин М.Ф.* // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 6. С. 1160.
27. *Esnault P., Volino F., Martins A.F., Kumar S., Blum-stain A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 157. P. 143.
28. *Скороходов С.С., Филиппов А.П.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1144.
29. *Филиппов А.П., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Барматов Е.Б., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 391.

Magnetooptical Properties of Nematic Comb-Shaped Copolymers Containing Maleic Acid Fragments

E. V. Kuntsevich*, V. V. Andropov*, A. P. Filippov*, E. B. Barmatov, V. P. Shibaev****

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

**Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

Abstract—Orientation-elastic deformations that take place in the thermotropic nematic phase of comb-shaped copolymers with side cyanobiphenyl mesogenic groups and maleic acid moieties in the functional component were studied by the method of Freedericksz threshold transitions in a magnetic field. It was shown that virtually only intramolecular hydrogen bonds appear in these copolymers and that their formation is not accompanied by the appearance of new mesogenic groups. The order parameter, elasticity anisotropy, and rotational viscosity of the functionalized LC copolymers under study were found to be independent of the acidic component concentration; that is, their magnetooptical behavior is qualitatively similar to that of comb-shaped LC copolymers lacking hydrogen bonds. Given this, the properties of the title copolymers are essentially different from those of the functionalized LC copolymers in which both intra- and intermolecular hydrogen bonds are formed and new hydrogen-bonded mesogenic groups appear.