РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК Институт Кристаллографии им. А.В.Шубникова

На правах рукописи

КОЗЛОВСКИЙ Михаил Владимирович

ХИРАЛЬНЫЕ СМЕКТИЧЕСКИЕ ФАЗЫ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

02.00.06 – Химия высокомолекулярных соединений

Автореферат диссертации

на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва 1998

Работа выполнена в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор Шибаев В.П.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Герасимов В.И. доктор химических наук, профессор Рочев В.Я. доктор химических наук, профессор Папков В.С.

Ведущая организация – Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

Защита состоится "<u>28</u>" октября 1998 г. в 15 час. на заседании диссертационного совета Д053.05.43 при Химическом факультете МГУ (Москва, ул. Р.Хохлова, 4). Автореферат разослан ""<u>1998</u> г. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук

Миронова А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В последние десятилетия физико-химия жидкокристаллических (ЖК) полимеров переживает период интенсивного развития как в теоретическом, так и в практическом плане. Резко возросло число научных публикаций, регулярно проводятся международные конференции и симпозиумы. ЖК полимеры сочетают уникальные физические свойства жидких кристаллов с такими технологическии преимуществами высокомолекулярных соединений, как способность к образованию волокон и пленок, упругость и сохранение формы, приданной в процессе переработки. Разработанный в середине 70^{хх} гг. на кафедре высокомолекулярных соединений Химического ф-та МГУ под руководством проф. В.П.Шибаева и акад. Н.А.Платэ подход к синтезу гребнеобразных ЖК полимеров, в которых мезогенные боковые группы присоединены к основной цепи макромолекулы при помощи гибких развязок (спейсеров) позвляет создавать полимеры, проявляющие все многообразие мезофаз, известных для никомолекулярных жидких кристаллов.

В то же время необходимо отметить, что большая часть работ по синтезу и изучению гребнеобразных ЖК полимеров посвящена центросимметричным ЖК фазам – нематикам, а также смектикам А и В. Широко изучены и полимерные холестерики, в которых локальная нематическая структура закручена в надмолекулярную спираль благодаря хиральной (оптически асимметричной) структуре мезогенных фрагментов. Однако к моменту постановки данной работы аналогичные спиральные структуры, образуемые наклонными смектиками, составленными из хиральных мезогенных групп (хиральные смектические фазы С*, F* и др.) для ЖК полимеров были совершенно неизвестны, хотя для низкомолекулярных жидких кристаллов подобные мезофазы были и продолжают оставаться предметом пристального интереса и широкого изучения, поскольку симметрия этих фаз обсуловливает сегнетоэлектрическое упорядочение молекулярных диполей и, следовательно, проявление таких чрезвычайно интересных для практического применения физических свойств, как пироэлектрический эффект, пьезоэлектрический эффект, бистабильное переключение света, нелинейно-оптические свойства (генерация второй гармоники) и пр. К моменту постановки работы сегнетоэлектрические свойства были известны лишь для нескольких немезогенных полимеров – поливинилиденфторида и сополимеров на его основе, в которых ориентационное упорядочение диполей достигается путем сложных и трудоемких процедур, включая воздействие коронного разряда и механическую деформацию полимерной пленки.

Хиральные смектические фазы представляют также большой теоретический интерес для развития представлений о жидкокристаллическом состоянии вещества. За последнее

десятилетие в этих системах было обнаружен ряд совершенно новых разновидностей ЖК фаз: (т.н. "чертова лестница" – *devil's staircase*), а также фаза с закрученными границами доменов – фаза TGB (*Twist Grain Boundary*), представляющая собой кубическую решетку винтовых дислокаций в смектической А структуре. Очевидно поэтому, что создание хиральных гребнеобразных полимеров с боковыми группами, моделирующими строение низкомолекулярных наклонных смектиков, и изучение их фазового поведения, структуры и физических свойств, в первую очередь сегнетоэлектрических, оптических и электрооптических свойств, являктся важным направлением в области химии и физико-химии полимеров, а также в областях физико-химии жидких кристаллов и материаловедения.

Помимо этого, последнее десятилетие ознаменовалось резким ростом числа публикаций, посвященных синтезу фоточувствительных ЖК полимеров (прежде всего сополимеров, в состав которых, кроме мезогенных мономерных звеньев, входят также и субъединицы дихроичных красителей). Широко изучаются структурные изменения в таких полимерах, происходящие под действием светового облучения (фотоиндуцированное двулучепреломление и пр.); интенсивно обсуждаются перспективы практического использования полимеров подобного типа для записи и хранения информации. Однако все упомянутые исследования относятся исключительно к центросимметричным средам – нематической и смектической А фазам ЖК полимеров и не затрагивают хиральных фаз. Таким образом, изучение процессов фотоизомеризации дихроичных красителей в хиральных смектических полимерах также представляет собой важнейшую теоретическую и практическую задачу.

Основные цели и задачи работы.

Целью данной работы явилась разработка методов молекулярного дизайна и синтез гребнеобразных ЖК гомо- и сополимеров, образующих хиральные смектические фазы; всестороннее исследование их структуры, фазового поведения и физических свойств, в первую очередь оптических и сегнетоэлектрических свойств; и установление зависмостей между молекулярным строением полимеров и их физико-химическими свойствами. Основными задачами работы послужили:

- 1. Разработка принципов структурной организации макромолекул, которые обеспечивали бы образование полимерами хиральных смектических мезофаз.
- Создание, на основе гребнеобразных полиакрилатов, полиметакрилатов и полисилоксанов, сегнетоэлектрических полимеров принципиально нового типа: ЖК полимеров, образующих сегнетоэлектрические фазы (Sm C*, Sm F* и др.) и по возможности сохраняющих сегнетоэлектрическое упорядочение молекулярных диполей в стеклообразном состоянии.

- 3. Исследование термодинамических свойств полученных полимеров, включая фазовые переходы, неравновесные мезофазы и влияние внешних условий (прежде всего термической предыстории образца и внешнего электрического поля) на фазовое поведение. Определение структуры хиральных смектических фаз и характера упаковки мезогенных групп в смектических слоях.
- 4. Исследование сегнетоэлектрических свойств полученных полимеров: спонтанной поляризации, пьезо- и пироэлектрического эффектов, а также оптического переключения в хиральных смектических фазах. Установление особенностей сегнетоэлектрического поведения ЖК полимеров в хиральных смектически фазах, по сравнению с низкомолекулярными жидкими кристаллами. Изучение процессов релаксации дипольного упорядочения в сегнетоэлектрических ЖК полимерах.
- 5. Установление зависимостей между химическим строением макромолекул (вид основной цепи полимера, химическая природа жесткого мезогенного ядра и хирального концевого фрагмента, тип соединительных групп, состав сополимеров) и их сегнетоэлектрическими свойствами, прежде всего величиной спонтанной поляризации, типом и температурной областью существования хиральных смектических фаз.
- 6. Выяснение возможности образования в ЖК полимерах спиральных надмолекулярных структур в ортогональных смектических фазах (по типу TGB-фазы).
- 7. Определение механизма взаимовлияния смектического слоевого порядка и хиральной симметрии мезофаз, с одной стороны, и индуцированных светом структурных изменений в молекулах дихроичных красителей с другой. Установление возможностей использования фоточувствительных сополимеров в хиральных смектических фазах для процессов фотооптической записи информации.

Научная новизна

- В работе предложен и развит новый подход к созданию сегнетоэлектрических полимеров, заключающийся в синтезе ЖК полимеров, образующих хиральные наклонные смектические фазы.
- Предложены подходы и разработаны методы молекулярного дизайна гомо- и сополимеров (гребнеобразных полиакрилатов, полиметакрилатов и полисилоксанов), проявляющих хиральные смектические фазы. Впервые синтезированы полимеры, образующие подобные фазы, включая наклонные – неупорядоченную Sm C*, гексатическую Sm F* и кристаллическую смектическую Sm H* фазы. Изучены структура и фазовое поведение таких полимеров.

- В работе впервые получены сегнетоэлектрические жидкокристаллические полимеры (СЭЖК полимеры). Впервые изучены их пироэлектрические и пьезоэлектрические свойства, спонтанная поляризация, а также процессы релаксации пиро- и пьезоэлектрического эффектов.
- Открыта новая разновидность ЖК состояния полимеров "изотропная смектическая фаза", характеризующаяся сочетанием слоевой упорядоченности, спиральной надмолекулярной структуры и отсутствием двулучепреломления в видимой области спектра. Изучена структура этой мезофазы, ее термодинамические и оптическкие свойства. Предложена модель строения данной фазы в рамках "фазы с закрученными границами доменов (TGB-фазы) с весьма малым шагом спирали, *p* ~ 250-300 нм.
- Впервые синтезированы фоточувствительные полимеры, образующие "изотропную смектическую фазу", и показана возможность их использования для оптической записи и отображения информации.
- Предложен принципиально новый механизм фотозаписи в ЖК полимерах (LCPTrecording), основанный на регулировании светом фазового перехода из "изотропной смектической фазы" в обычную Sm A* фазу и позволяющий производить и считывать запись неполяризованным светом малой интенсивности.

<u>Практическая значимость работы.</u> Предложенный нами подход к получению сегнетоэлектрическх ЖК полимеров открывает новые возможности создания на их основе устройств отображения информации, приближающихся к обычным жидкокристаллическим дисплеям по быстодействию, энергопотреблению и рабочим температурам, но при этом характеризающихся гибкостью и высокой прочностью к ударным нагрузкам. В работе показаны пути увеличения спонтанной поляризации ЖК полимеров и получены полимерные материалы, проявляющие оптическое переключение при комнатной температуре и управляющем напряжении до 0.2 В/мкм. К настоящему времени уже известны прототипные образцы гибких экранов на основе СЭЖК полимеров, для создания которых исползованы предложенные нами принципы и подходы. Кроме того, подобные полимеры могут найти применение в качестве пиро- и пьезоэлектрических датчиков и сенсоров.

В отличие от известных нематических и смектических полимеров, синтезтированные нами хиральные гомо- и сополимеры в "изотропной смектической фазе" самопроизвольно образуют пленки с высокой оптической прозрачностью и низким светорассеянием, вследствие чего они являются перспективными оптическими и фоточувствительными материалами. Так, сополимеры с химически связанным дихроичным красителем позволяют производить в данной фазе фотозапись при интенсивности записывающего луча порядка единиц мВт/см², что соответствует лучшим результатам, достигнутым к настоящему времени для

ЖК полимеров, при этом, однако, не требуется сложной и трудоемкой процедуры получения монодоменных образцов.

Открытый в рамках настоящей работы новый метод фотозаписи в ЖК полимерах (LCPT) является на порядок более чувствительным, чем ранее известные способы (интенсивность записывающего света снижена до 0.3 мВт/см²) и характеризуется целым рядом технологических преимуществ, к которым относится, помимо простоты приготовления фоточувствительных пленок, также и возможность записи и считывания информации в неполяризованном свете – как в режиме пропускания, так и в режиме рассеяния.

Автор защищает:

- Предложенный подход к созданию сегнетоэлектрических полимеров и принципы молекулярного дизайна химических структур макромолекул, образующих хиральные смектические фазы;
- Разработанные методы синтеза сегнетоэлектрических жидкокристаллических гомо- и сополимеров;
- Разработанные или впервые примененные для ЖК полимеров методики пиро- и пьезоэлектрических измерений, а также их использование для изучения релаксационных процессов в СЭЖК полимерах;
- Результаты структурных, оптических и диэлектрических исследований в хиральных смектических фазах ЖК полимеров, обнаруженные зависимости "структура – сегнетоэлектрические свойства" и особенности проявления сегнетоэлектричества в полимерных СЭЖК фазах, по сравнению с их низкомолекулярными аналогами;
- Вывод о существовании в хиральных гребнеобразных полимерах новой разновидности смектического упорядочения – "изотропной смектической фазы", определенные для нее структурные, термодинамические и оптические характеристики;
- Разработанные принципы использования "изотропной смектической фазы" светочувствительных ЖК сополимеров для многократной оптической записи информации, открытие нового способа фотозаписи, основанного на возможности управления фазовыми переходами в подобных полимерах при помощи светового излучения.

<u>Личное участие автора</u> заключалось в постановке задач и формулировке целей работы, в организации сотрудничества с другими институтами и университетами. Помимо этого, автором лично синтезированы все изученные в работе гомо- и сополимеры, выполнены все эксперименты по фотозаписи, основная часть оптико-микроскопических, калориметрических и рентгенографических исследований, а также значительная часть пироэлектрических и оптических измерений.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на I^{ом} и П^{ом} Всесоюзных (Суздаль, 1982, 1987) и Ш^{ьем} Всероссийском (Черноголовка, 1995) симпозиумах "Жидкокристаллические полимеры"; Всесоюзном совещании "Спиральные структуры в жидких кристаллах" (Чернигов, 1984); IV Республиканской (Украина) конференции молодых ученых по физике и физико-химии высокомолекулярных соединений (Одесса, 1984); 30° (Гаага, Голлания, 1985) и 32° (Киото, Япония, 1988) симпозиумах ИЮПАК по макромолекулам; V^{ой} и VI^{ой} Всесоюзных научных конференциях "Жидкие кристаллы и их применения" (Иваново, 1985, 1988); Зьей (Боулдер, США, 1991) и 5°й (Кембридж, Великобритания, 1995) Международных конференциях по сегнетоэлектрическим жидким кристаллам; VI^{ом} Всесоюзном совещании по органической кристаллохимии (Киев 1991); Летней европейской конференции по жидким кристаллам (Вильнюс, Литва, 1991); 23^{ьей}, 24^{ой}, 25^{ой} и 26°й Фрайбургских международных встречах по жидким кристаллам (Фрайбург, Германия, 1994, 1995, 1996 и 1997); 15^{ой} (Будапешт, Венгрия, 1994) и 17^{ой} (Страсбург, Франция, 1998) Международных конференциях по жидким кристаллам; Европейских конференциях по жидким кристаллам в 1995 г. (Бовец, Словения) и в 1997 г. (Закопане, Польша); на VI^{ой} (Лё Туке, Франция, 1995) и VII (Хеппенхайм, Германия, 1997) Международных встречах по оптике жидких кристаллов; на Рабочей встрече северных и балтийских стран по молекулярным электрооптическим материалам (Гётеборг, Швеция, 1996), на ежегодных встречах Американского химического общества (Новый Орлеан, 1994, и Бостон, 1998) и Общества материаловедения (Сан-Франциско, США, 1997); а также на VII^{ой} международной конференции "Полимеры для передовых технологий" (Лейпциг, Германия, 1997).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 66 научных работ.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели и основные задачи.

Первая глава (литературный обзор) состоит из трех разделов. В первом рассматриваются имеющиеся публикации по сегнетоэлектрическим (хиральным смектическим) фазам ЖК полимеров и демонстрируется приоритет работ автора в данной области. Второй раздел посвящен фрустрированным ЖК фазам, хиральным структурам в центросимметричных мезофазах и проблеме изотропных смектических фаз. Литературные данные по светочувствительным ЖК полимерам и их прменению для целей обратимой фотозаписи обобщены в третьем разделе. В заключении к первой главе диссертации обосновывается выбор объектов исследования для данной работы.

Вторая глава (экспериментально-методическая часть) состоит из двух разделов. В первом описан синтез мономеров для всех гомо- и сополимеров, изученных в данной работе,

и способы получения самих полимеров. Во втором разделе изложены использованные экспериментальные методы исследования полимеров; при этом особое внимание уделяется импульсной пироэлектрической и акустоэлектрической методикам, впервые разработанным или примененным для изучения сегнетоэлектрических свойств полимеров в данной работе.

В третьей главе рассматриваются результаты по созданию гомо- и сополимеров, обладающих сегнетоэлектрическими (хиральными наклонными смектическими) мезофазами. Обсуждается структура мезофаз полимеров, модели упаковок боковых мезогенных групп, природа фазовых переходов и факторы, благоприятствующие образованию полимерами СЭЖК фаз. В этой же главе подробно рассматриваются сегнетоэлектрические свойства полученных полимеров: пиро- и пьезоэлектрический эффекты, спонтанная поляризация и оптическое переключение. Изложены также экспериментальные данные по релаксационным процессам и неравновесным фазовым состояниям в синтезированных полимерах.

Четвертая глава посвящена синтезированным нами полимерам, которые образуют "изотропную смектическую фазу", и созданным на их основе фоточувствительным полимерным материалам. В этой главе обсуждаются оптические свойства новой мезофазы, экспериментальные данные по изучению ее структуры и возможные модели строения данной фазы. Рассматривается взаимное влияние смектической слоевой упорядоченности мезофазы, ее спиральной надмолекулярной структуры и фотоиндуцированной изомеризации дихроичных азобензольных групп, для чего привлекаются данные по поведению модельных систем – хиральных низкомолекулярных азокрасителей в смектических матрицах. Наконец, в этой же главе рассматривается использование "хиральной смектической" мезофазы окрашенных (светочувствительных) сополимеров для обратимой фотозаписи информации с использованием как традиционного способа фотооптической записи, так и предложенного автором оригинального метода – фоторегулируемого фазового перехода (LCPT - Light Controlled Phase Transition). В главе описывается простейшее устройство для LCPT-записи и обсуждаются возможные механизмы торможения фазового перехода в хиральных гребнеобразных полимерах под действием света.

В заключении подводятся итоги диссертационной работы и обсуждаются возможные направления продолжения исследований в данной области.

Диссертация изложена на 186 стр. машинописного текста, содержит 117 рисунков, 24 таблицы и список литературы из 214 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Обзор литературы и выбор объектов исследования

На основании анализа литературных данных были предложены следующие два типа молекулярного дизайна полимеров, в которых возможно образование хиральных смектических фаз.

1. В качестве основного объекта исследований были выбраны <u>гребнеобразные гомополи-</u> меры общего вида:



в которых боковые мезогенные группы моделируют строение низкомолекулярных ЖК сегнетоэлектриков. При этом в качестве основной цепи полимера, -[M]-, были выбраны полиакрилаты, полиметакрилаты и полисилоксаны. В последнем случае был запланирован и осуществлен также и синтез "разбавленных" сополимеров, содержащих, помимо мезогенных боковых групп, от 30 до 50% инертных диметилсилоксановых звеньев.

Относительно длинная метиленовая развязка ($\mathbf{n} = 10-11$) обеспечивает образование полимерами смектических фаз. Образование *наклонных* фаз обсуловлено выбором структуры жесткого мезогенного фрагмента **-Ar-** (фенилбензоатного, -C₆H₄-COO-C₆H₄-, или бифенильного, -C₆H₄-C₆H₄-), а в качестве хирального концевого фрагмента \mathbf{R}^* были испытаны 2*S*-метилбутиловый, 2*S*-бутиловый, 2*S*-октиловый и 2*S*-хлор-4-метиламиловый радикалы. Для соединения между собой отдельных участков мезогенного мономерного звена использовались такие связующие группы L1 и L2, как кислородные мостики, -O-, и сложноэфирные группы, -COO-. Для увеличения спонтанной поляризации полимеров, а также в рамках разработки подходов к созданию полимерных материалов с улучшенными нелинейно-оптическими свойствами, в качестве связующего звена L2 были использованы также кетонные группы, >C=O.

2. В качестве альтернативного варианта молекулярного дизайна СЭЖК полимеров были предложены <u>сополимеры</u>, в которых мономерные звенья одного типа обеспечивают существование наклонной смектической фазы, а звенья другого типа – хиральную структуру полимера в целом. Подобные системы являются полимерными аналогами низкомолекулярных СЭЖК смесевых композиций и позволяют независимо варьировать такие параметры, как температурная область существования наклонной смектической фазы, величина спонтаной поляризации и вращательная вязкость (что определяет скорость переключения в СЭЖК фазе).



В то же время, в отличие от СЭЖК смесей, в предложенных нами сополимерах компоненты связаны между собой химически, что исключает возможность фазового расслоения и предоставляет бо̀льшую свободу в выборе состава материала.

Глава 2. Экспериментально-методическая часть.

2.1. <u>Синтез мономеров и полимеров</u>. в работе предложены новые оригинальные методики синтеза хиральных мезогенных мономеров, некоторые из которых приведены на Рис. 1. Методика, разработанная для синтеза мономеров с фенилбензоатными мезогенными группами (показано на Рис. 1а на примере акриловых/метакриловых мономеров), основана на использовании производных гидрохинона и терефталевой кислоты; она позволяет получать мезогенные группы с чередующейся (встречно-параллельной) ориентацией центральной и периферийных карбоксильных групп, в то время как известные методики основаны на использовании производных *n*-гидроксибензойной кислоты и ведут к мезогенным группам, у которых все сложноэфирные группы "направлены" в одну и ту же сторону, что приводит к существенным различиям в типах образуемых полимерами мезофаз. К достоинствам разработанной методики относится высокий выход мономеров в пересчете на трудно-доступные оптически активные спирты, поскольку хиральный фрагмент вводится на последней стадии синтеза.

Методика, основанная на ацилировании метоксибифенила хиральными агентами, была впервые применена автором для получения виниловых мономеров (Рис. 1б) и, далее, ЖК полисилоксанов. Эта методика открывает пути к получению СЭЖК полимеров, в которых хиральный атом углерода непосредственно примыкает к сопряженной системе π-электронов, что в перспективе ведет к созданию полимеров с улучшенными нелинейнооптическими свойствами.



Рис. 1. Схема синтеза хиральных мономеров с фенилбензоатными (а) и бифенильными (б) мезогенными группами

Исследованные в работе акриловые и метакриловые полимеры получали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров (или смесей мономеров) в растворе. Молекулярная масса полученных полимеров находилась в пределах $3 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$, а полидисперсность, $M_w/M_n -$ от 2.7 до 4.1. Гребнеобразные гомо- и сополисилоксаны были получены прививкой боковых мезогенных групп (по реакции полигидросилилирования) на соответствующие полиметилгидро-силоксан или сополи(метилгидро-диметил)силоксаны. Степень полимеризации для исследованных в работе полисилоксанов составляла $p_v = 35$, а степень замещения мезогенных групп – не менее 99.7%.

2.2. Экспериментальные методы исследования. Химическая структура и чистота синтезированных мономеров и полимеров контролировались стандартными методами ИК- и ПМР-спектроскопии, элементного анализа, тонкослойной хроматографии и данными по оптическому вращению, а для силоксановых полимеров – также и данными ЯМР ²⁹Si. Средняя молекулярная масса полимеров и параметры молекулярно-массового распределения были определены методром ГПХ. Типы образуемых полимерами ЖК фаз, температуры фазовых переходов и структура полимерных мезофаз изучались при помощи стандартных методов ДСК, поляризационной микроскопии и рентгеновского рассеяния (малоуглового и широкоуглового).

Для изучения спонтанной поляризации полученных соединений была выбрана и впервые применена для исследования сегнетоэлектрических полимеров импульсная пироэлектрическая методика. Тепловой импульс Nd-YAG лазера индуцирует пироэлектрический отклик в пленке СЭЖК полимера, из амплитуды отклика рассчитывается пироэлектрический коэффициент, $\gamma \equiv \partial P_s / \partial T$; а его интегрирование по температуре дает величину спонтанной поляризации, P_s. Данная методика обладает значительными преимуществами для изучения полимеров, по сравнению с классической методикой измерения тока переполяризации. В частности, она позволила получить достоверные данные о поляризации полимеров ниже точки стеклования и в упорядоченных смектически фазах (Sm F*, Sm H*), где неприменимы другие методы определения величин P_s (измерение тока переполяризации и т.п.). Личным вкладом автора является использование данной методики для изучения релаксационных процессов в СЭЖК полимерах. Так, из кривых затухания заднего фронта пироотклика (Рис. 2а) удается определить времена релаксации угла наклона, θ (т.н. мягкая мода, см. ниже, раздел 3.3), а кривые спада и возрастания пироотклика на стандартный лазерный импульс после выключения и повторного включения внешнего напряжения смещения, соответственно (Рис. 2б), позволяют определить характерные времена закрутки и раскрутки спирали Sm C* фазы.



Рис. 2. Использование пироэлектрической методики для изучения релаксаионных процессов в СЭЖК полимерах: а) измерение времени релаксации пироотклика, τ_{sm} , б) измерение времен закрутки и раскрутки спирали, τ_3 и τ_p .

Для изучения пьезоэлектрических свойств ЖК полимеров при участии автора была разработана и впервые использована акустоэлектрическая методика. Звуковая волна вызывает пьезоэлектрический отклик в пленке СЭЖК полимера; из амплитуды отклика можно рассчитать пьезокоэффициент d_{31} , т.е. компоненту пьезоэлектрического тензора, соответствующую электрическому отклику вдоль оси *z* на сжатие полимера по оси *x*. Данная методика также позволяет изучать в СЭЖК полимерах процессы закрутки смектической спирали (аналогично показанному на Рис. 26 для пироэлектрической методики), а также процессы стеклования (см. ниже, раздел 3.3).

Глава 3. Сегнетоэлектричество в хиральных смектических фазах ЖК полимеров

<u>3.1. Идентификация типов и структурные характеристики мезофаз, образуемых</u> <u>гребнеобразными хиральными ЖК полимерами</u>.

Химическое строение и фазовые переходы для некоторых синтезированных в работе полимеров приведены в Табл. 1 (выделены сегнетоэлектрические мезофазы). Как следует из данных таблицы, предложенные нами молекулярные структуры для сегнетоэлектрических ЖК полимеров были выбраны правильно: большинство из полученных хиральных полиакрилатов, полиметакрилатов и полисилоксанов действительно образуют наклонные смектические фазы Sm C*, Sm F* и Sm H* и поэтому, как следует из общих соображений симметрии, должны обладать спонтанной поляризацией (механизм упорядочения диполей в наклонных хиральных смектически фазах иллюстрирует Рис. 3).

Успешным оказался и другой развитый нами подход (Рис. 4): сополимеризация нехирального мономера, образующего наклонные смектические фазы Sm C и Sm F, в хиральным сомономером, гомополимер которого образует лишь несегнетоэлектрическую "изотропную смектическую" фазу (см. ниже, глава 4), действительно приводит к сополимерам, которые в



Рис. 3. Спонтанное упорядочение диполей в монослое хиральной смектической фазы ЖК полимера. Стрелками обозначены дипольные моменты отдельных мезогенных групп

широком диапазоне составов образуют сегнетоэлектрические, т.е. хиральные наклонные смектические ЖК фазы.

Типы мезофаз, образуемые синтезированными полимерами, были определены исходя из совокупности данных ДСК, рентгеновского рассеяния и оптических текстур, а для сегнетоэлектрических фаз – также и данных пироэлектрических измерений. Примеры дифрактограмм для сегнетоэлектрических мезофаз показаны на Рис. 6, они подтверждают неупорядоченный характер расположения боковых мезогенных групп в слоях для Sm C* фазы, высокоупорядоченный – для Sm F* фазы и отличную от гексагональной упаковку мезогенов в слоях Sm H* фазы. На основании рентгеновских данных были предложены и модели упаковок мезогенных групп в слоях; для различных полимеров наблюдались различные наклонные упаковки: однослойная, двуслойная и двуслойная с частичным перекрыванием мезогенов (Рис. 5). Максимальный угол наклона составлял от 15 до 40°, а шаг спирали находился в пределах 1-4 мкм.

Фазовые переходы в исследованных ЖК полимерах обладают рядом особенностей, по сравнению с низкомолекулярными жидкими кристаллами. В первую очередь это относится к весьма важному в теоретическом отношении переходу Sm C* - Sm A. Этот переход обычно рассматривается как переход второго рода, что чаще всего подтверждается для низкомолекулярных ЖК сегнетоэлектриков. В то же время в синтезированных нами полимерах этот переход сопровождается заметным тепловым эффектом (ΔH до 3 кДж/моль). Рентгеновские данные показывают, что данный фазовый переход может происходить в широкой температурной области (до 5 К), где наблюдается сосуществование двух фаз с непрерывным изменением соотношения их объемных долей (Рис. 76).

Таблица 1. Химическое строение и фазовые переходы в хиральных ЖК полимерах

а) полиакрилаты и полиметакрилаты с фенилбензоатными мезогенными группами:



Полимер	Х	R*	Фазовые переходы
П5*А	Н	-CH ₂ -C*H(CH ₃)-C ₂ H ₅	Sm F* 77 Sm C* 97 Iso
П5*М	CH ₃	-CH ₂ -C*H(CH ₃)-C ₂ H ₅	g 45 Sm C* 74 Sm A 85 Iso
П4*А	Н	-C*H(CH ₃)-C ₂ H ₅	Sm B 60 Sm C* 88 Iso
П4*М	CH3	-C*H(CH ₃)-C ₂ H ₅	g 40 Sm C* 78 Iso
П6*ХМ	CH3	-CH ₂ -C*HCl-CH(CH ₃) ₂	g 50 Sm C* (71 Sm A) 79 Iso
П8*М	CH3	-C*H(CH ₃)-C ₆ H ₁₃	g 30 TGB A* 64 Iso

б) полисилоксан с фенилбензоатными мезогенными группами :



в) полисилоксаны с бифенильными мезогенными группами :



Полимер	Х	Z	Фазовые переходы
A33	33	-CH2-O-	Sm H* 45 Sm A 99 Iso
A50	50	-CH2-O-	Sm H* 42 Sm A 122 Iso
A100	100	-CH2-O-	Sm H* 58 Sm C* 66 Sm A 170 Iso
B33	33	-COO-	Sm B 59 Sm A 102 Iso
B50	50	-COO-	Sm B 57 Sm A 128 Iso
B100	100	-COO-	Sm F* 44 Sm A 164 Iso



Рис. 4. а) Химическая структура хиральных сомономеров, **Cn** (где n = 8, 16, 25, 37, 47 и 75 мольн. % - доля хиральных мономерных звеньев, б) фазовая диаграмма системы сополимеров при нагреве (■) и охлаждении (□)



Рис. 5. Модели упаковок мезогенных групп в слоях СЭЖК полимеров: a) однослоевая **П4***А, П4*М, П5*А, П5*М, П6*ХМ, П8*С, В100); б) двуслоевая (C8, C16, C25, C37); в) двуслоевая с перекрытием (A33, A50, A100)



Рис. 6. Типичные кривые рентгенговского рассеяния для СЭЖК фаз Sm C*, Sm F* и Sm H* (в застеклованном состоянии при комнатной температуре)



Рис. 7. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для полимера A100 в области перехода Sm C* - Sm A

Определенные особенности наблюдаются также для фазовых переходов во внешнем электрическом поле. Так, для перехода Sm C* - Iso в акриловом полимере П4*А была отмечена и объяснена теоретически аномальная зависимость температуры прояснения, T_i , от приложенного постоянного напряжения: в отличие от низкомолекулярных жидких кристаллов, величина T_i при охлаждении сохраняется неизменной, а при нагревании уменьшается с увеличением внешнего напряжения. Помимо этого, обнаружено и объяснено "расщепление" фазового перехода Sm H* - Sm A* в полимере A33 в сильных полях ($E \ge 5$ B/мкм) на два отдельных перехода Sm A - Sm C* и Sm C* - Sm H*.

Необходимо также отметить, что для ЖК полимеров достижение термодинамически равновесных фазовых состояний является существенно более затрудненным кинетически, чем для низкомолекулярных жидких кристаллов, что связано с большей вязкостью мезофазы. Так, например, для модельного полимера D100



не имеющего заместителей в п'-положении бифенильного мезогенного ядра, была обнаружена неравновесная последовательность мезофаз Sm B – Sm E – Sm A – Iso (при нагреве). Предложенное объяснение заключается в том, что образующаяся монотропно при охлаждении полимера Sm B фаза стеклуется, не успевая перейти в термодинамически равновесную при данной температуре высокоупорядоченную фазу Sm E. При последующем нагреве подвижность макромолекул увеличивается и происходит переход в равновесную мезофазу, сопровождающийся выделением тепла, что и было показано экспериментально. Более того, при чрезвычайно медленном (0.5 К/час) охлаждении образца полимера удается наблюдать равновесный переход в Sm E фазу.

Данные, полученные для модельных нехиральных полимеров, сыграли важную роль в интерпретации неоднозначного (фрустрированного) поведения хирального полимера П8*С. В условиях оптических и пироэлектрических измерений (пленка толщиной 5-15 мкм между двумя стеклами) и особенно после нескольких циклов нагрева-охлаждения, или же во внешнем электрическом поле, этот полимер проявляет последовательность фаз Sm C* - Sm A – Iso. В то же время объемные образцы полимера (\emptyset 2 мм и более) при охлаждении проявляют лишь один фазовый переход с образованием смектической фазы, характеризующейся высокой прозрачностью, весьма слабым двулучепреломлением и спиральной надмолекулярной структурой (TGB-подобная структура данной мезофазы обсуждается ниже в Главе 4). Эту же фазу удается получить и в тонких пленках полимера П8*С при быстром

охлаждении из изотропной жидкости, а кривые ДСК дают для первых 2-3 циклов нагреваохлаждения невоспроизводимые результаты. Разница в свободной энергии между Sm C*- и TGB-состояниями, по-видимому, весьма мала, что и проявляется в особенностях сегнетоэлектрического поведения полимера (см. ниже, раздел 3.2).

Подводя итоги данного раздела, можно отметить, что среди изученных хиральных систем метакриловые полимеры более склонны к образованию смектической С* фазы, сохраняющейся в стеклообразном состоянии при комнатной температуре. Для полиакрилатов более характерно образование упорядоченных смектических фаз. Этому же способствует и использование кетонной группы в качестве соединительного звена между мезогенным ядром и хиральной концевой группой. Для синтезированных нами полисилоксанов с бифенильными боковыми группами важное значение имеет также и химическая природа связующего звена между этими группами и спейсером: присоединение по типу простых эфиров более способствует образрованию наклонных смектических фаз,чем присоединение по типу сложных эфиров.

Очевидно также, что вопрос разграничения между термодинамически равновесными и кинетически достижимыми фазовыми состояниями ЖК полимеров является весьма важным и требует тщательного дополнительного изучения.

<u>3.2. Сегнетоэлектрические свойства хиральных наклонных смектических фаз</u> гребнеобразных ЖК полимеров.

Синтезированные нами хиральные полимеры обладают в наклонных смектических фазах спонтанной поляризацией и проявляют все эффекты, типичные для низкомолекулярных ЖК сегнетоэлектриков: пьезоэлектрический эффект, пироэлектрический эффект, гистерезис переполяризации, оптическое переключение и мягкую моду диэлектрической релаксации. Важнейшие параметры, описывающие эти свойства, приведены в Табл. 2.

Как и для низкомолекулярных ЖК сегнетоэлектриков, в случае СЭЖК полимеров спонтанная поляризация, P_s , возникает при охлаждениии ниже точки фазового перехода в сегнетоэлектрическую фазу, T_c , и плавно растет с понижением температуры, а пироэлектрический коэффициент, $\gamma \equiv \partial P_s / \partial T$, испытывает максимум вблизи T_c и уменьшается при дальнейшем охлаждении (типичные кривые $P_s(T)$ и $\gamma(T)$ для СЭЖК полимеров приведены на Рис. 8). В то же время фазовый переход в СЭЖК полимерах происходит в существенно более широком температурном интервале, по сравнению с низкомолекулярными ЖК сегнетоэлектриками. Вследствие этого, максимум величины γ вблизи T_c оказывается сглаженным, а последующий спад – гораздо более плавным. Соответственно, величина спонтанной поляризации часто не достигает предельных значений и при охлаждении до комнатной температуры.

Полимер	Угол наклона, θ° [†]	Шаг спирали, р, мкм	Спонтанная поляризация [†] , Р _s , нКл/см ² †	Пирокоэффи- циент [†] , γ, нКл/см ² К †	Пьезокоэффи- циент [†] , d31, пКл/Н
П4*А	15	-	4.0	0.18	-
П4*М	26	-	16.5	0.48	2.6
П5*А	21	-	1.5	-	-
П5*А	26	-	0.9	0.03	0.15
П6*ХМ	33	-	3.2	0.11	1.3
П8*С	31	3.3	11.5	1.2	-
C8	~ 40	-	0.3	0.01	-
C16	~ 40	-	0.8	0.02	-
C25	~ 40	-	3.1	0.08	-
C37	~ 40	-	0.7	0.01	-
A33	-	2.6	56	5.5	-
A50	-	3.0	27	3.4	-
A100	15	2.3	56	6.4	_
A100	13	1.8	-	-	-

Таблица 2. Некоторые параметры сегнетоэлектрических ЖК полимеров

† Приводятся максимальные значения



Рис. 8. Температурная зависимость пироэлектрического коэффициента (a) и спонтанной поляризации (б) для полимера П4*М.



Рис. 9. Температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента d₃₁ для полимера П4*МЭ



Рис. 10. Гистерезис пироэлектрического эффекта в полимере П8*С

СЭЖК полимеры проявляют также и пьезоэлектрические свойства (типичная кривая пьезоэлектрического отклика приведена на Рис. 9). Как видно из Рис. 8а и Рис. 9, форма зависимостей $\gamma(T)$ и d₃₁(T) для СЭЖК полимеров оказывается весьма близкой. При этом необходимо, однако, отметить, что и пиро-, и пьезоэлектрические свойства могут проявляться для существенно более широкого класса групп симметрии, нежели собственно сегнетоэлектричество. Однозначным доказательством именно *сегнетоэлектрического* упорядочения диполей в хиральных (наклонных смектических) фазах синтезированных нами полимеров является возможность переключения между двумя устойчивыми состояниями. Инверсия знака поляризации проявляется макроскопически в сопровождаемой гистерезисом смене знака пироэлектрического эффекта (Рис. 10) и в оптическом переключении при смене знака внешнего напряжения смещения (Рис. 11).





Рис. 11. Участок текстуры полимера П8*С при противоположных знаках внешнего поля (31°С, 10 В/мкм)

Как видно из приведенных данных, в целом величина P_s для СЭЖК полимеров определяется теми же факторами, что и для низкомолекулярных СЭЖК материалов: спонтанная поляризация растет с увеличением поперечного дипольного момента мезогенных групп и с приближением несущего этот момент фрагмента к хиральному центру. Для сополимеров

зависимость поляризации от содержания хирального мономера (Рис. 12) не только качественно, но и количественно близка к аналогичным кривым для низкомолекулярных СЭЖК смесевых композиций.

В то же время наличие основной полимерной цепи проявляющееся прежде всего в существенно более высокой вязкости мезофаз и в их склонности к образованию кинетически "заторможенных" неравновесных структур, оказывает заметное влияние и на сегнетоэлектрические свойства ЖК полимеров. Сама максимальная величина P_s для СЭЖК полимеров оказывается на порядок ниже, чем для их мономеров. Еще большее различие наблюдается для максимальной величины пирокоэффициента, γ , - вследствие " размытости" фазового перехода. С другой стороны, важнейшей особенностью СЭЖК полимеров по сравнению с низкомолекулярными ЖК сегнетоэлектриками является возможность сохранения ими дипольно упорядоченной структуры и отличной от нуля поляризации в стеклообразном состоянии после отключения внешнего монодоменизирующего поля. Как видно из Рис. 13, остаточная поляризация (в относительных единицах) возрастает с понижением температуры и с увеличением исходного напряжения смещения.



Рис. 12. Зависимость спонтанной поляризации сополимеров серии Сп от содержания хирального компонента, *n*, мольн. %.



Рис. 13. Сохранение остаточной поляризации в полимере П6*XM после выключения внешнего поля смещения (обозначения γ^0 и γ^∞ см. Рис. 26, с.14)

Для раскрутки спиральной структуры и выявления макроскопической поляризации в образце требуется, как правило, на порядок более высокое напряжение смещения, чем для мономерных ЖК сегнетоэлектриков – до 10 В/мкм. В этой связи нельзя не отметить уникальных свойств силоксанового полимера П8*С. В данном полимере, вероятно в силу его "фрустрированного" фазового состояния, раскрутка спиральной структуры Sm C* фазы и насыщение пироэлектрического отклика достигается при необычно низких (для полимеров) внешних полях ~ 0.5 В/мкм (Рис. 10). Полимер сохраняет способность к оптическому переключению (Рис. 11) при температурах, близких к комнатной (до 28°С), а при несколько более высокой температуре напряжение переключения также оказывается чрезвычайно низким (~ 0.2 В/мкм при 36°С).

Суммируя результаты, изложенные в данном разделе, можно констатировать, что для хиральных наклонных смектических фаз ЖК полимеров доказан сегнетоэлектрический характер упорядочения молекулярных диполей; обнаружены, продемонстрированы и изучены все основные эффекты, характерные для сегнетоэлектриков вообще и для сегнетоэлектрических жидких кристаллов, в частности пьезо- и пироэлектрический эффекты, а также переключение знака поляризации.

3.3. Релаксационные процессы в СЭЖК полимерах

Наиболее ярко полимерная природа синтезированных нами высокомолекулярных ЖК сегнетоэлектриков проявляется в процессах релаксации, включая релаксацию пиро- и пьезоэлектрического отклика. Высокая вязкость мезофазы и ограничение подвижности боковых мезогенных групп благодаря влиянию основной цепи полимера приводят к тому, что характерные времена релаксации оказываются на 2-4 порядка выше, а частоты – соответственно ниже, чем для низкомолекулярных жидких кристаллов.

В спектрах диэлектрической релаксации низкомолекулярные жидкие кристаллы проявляют в хиральных смектически фазах две характерные сегнетоэлектрические моды. Голдстоуновская мода связана с движением мезогенных молекул по поверхности конуса (при сохранении угла наклона к плоскости слоев, θ), она проявляется только в наклонных фазах, прежде всего Sm C* фазе. С другой стороны, т.н. мягкая мода связана с флуктуациями угла θ и проявляется вблизи перехода Sm C* - Sm A* в обеих мезофазах. Эти же моды должны наблюдаться и для СЭЖК полимеров. Однако в силу ограничений, накладываемых основной цепью, интенсивность релаксационных пиков оказывается значительно ниже, равно как и их положение по шкале частот, что существенно затрудняет обнаружение этих мод в диэлектрических спектрах полимеров. Тем не менее, мягкая мода обнаруживается в спектрах ряда полимеров (пример приведен на Рис. 14). В то же время необходимо отметить, что частота, соотвествующая мягкой моде, для изученных нами полимеров находится в пределах 10^2 - 10^3 Гц, т.е. на три поядка ниже, чем для низкомолекулярных ЖК сегнетоэлектриков. Так же, как и для последних, эта частота резко уменьшается при приближении к точке перехода, а интенсивность пика (величина дилектрических потерь), соответственно, увеличивается.

Нам не удалось обнаружить Голдстоуновскую моду в релаксационных спектрах СЭЖК полимеров. Принимая во внимание, что для низкомолекулярных СЭЖК сегнетоэлектриков она обычно находится в области 10^2 - 10^3 Гц, следует ожидать ее проявления для полимеров в диапазоне 0.1-1 Гц, что находилсь вне пределов измерения доступной нам аппаратуры.



Рис. 14. Релаксационный спектр для полимера А100

В то же время существенно бо̀льшие, чем для низкомолекулярных соединений, времена релаксации в СЭЖК полимерах позволяют исследовать их с применением других методов. Так, мягкая мода проявляется в относительно медленном спаде пироэлектрического отклика на кратковременный нагрев образца, производимый лазерным импульсом (Рис. 2a). Соответствующее время релаксации импульса пироэлектрического отклика, τ_{sm} , может быть оценено по заднему фронту осцилограмм (конкретный пример кривой $\tau_{sm}(T)$ приведен на Рис. 15. Как порядок величин τ_{sm} , так и их рост при приближении к точке перехода полностью соответствуют данным для мягкой моды, полученным из диэлектрических спектров.





Рис. 15. Температурная зависимость времени релаксации пироэлектричес-кого отклика, τ_{sm} , для сополимера C25.

Рис. 16. Температурная зависимость характерных времен закрутки, τ_3 (**•**), и раскрутки, τ_p (**□**), спирали для полимера П4*М.

Релаксацией угла наклона θ в СЭЖК полимерах объясняется также и тот факт, что тепловая волна, возбуждающая в образце пироэлектрический отклик, проникает в него на различную глубину в зависимости от частоты модуляции создающего нагрев лазерного луча. Модифицированная пироэлектрическая методика была использована для исследования профилей распределения поляризации по толщине полимерной пленки, что весьма важно для практических применений. Показано, что на толщинах, превышающих шаг смектической спирали, это распределение является неоднородным; его характер зависит от температуры, а выше точки стеклования – и от величины внешнего напряжения.

Пиро- и пьезоэлектрические методики позволяют определить и характерные времена закрутки смектической спирали, τ_3 , и ее раскрутки, τ_p (Рис. 2б). Типичный пример температурных зависимостей для этих величин показан на Рис. 16. Времена τ_3 и τ_p , подобно Годстоуновской моде, связаны с поворотом азимутального направления наклонамезогенных групп. Однако процесс закрутки/раскрутки спирали затрагивает не отдельный смектический слой, а многие десятки слоев одновременно, что вызывает изменения в конформации основной полимерной цепи и, таким образом, приводит к временам, превышающим ожидаемые значения для Голдстоуновской моды.

Рост величин τ_3 и τ_p при понижении температуры подчиняется закону Аррениуса, что позволяет оценить соответствующие энергии активации процессов закрутки и раскрутки смектической спирали. Эти величины для стеклующихся в Sm C* фазе метакриловых полимеров П4*M, П5*M и П6*XM находятся в пределах 60-120 кДж/моль (в пересчете на мономерное звено).

Пьезоэлектрический эффект в СЭЖК полимерах напрямую связан с их вязко-упругими свойствами. В частности, стеклование полимера приводит к резкому изменению фазового сдвига между возбуждающей звуковой волной и пьезооткликом (Рис. 17). Таким образом, акустоэлектрическая методика оказывается новым и эффективным методом для тизучения процесса стеклования в СЭЖК полимерах.

В заключение данного раздела можно резюмировать, что СЭЖК полимеры сочетают особенности релаксационного поведения, свойственные для полимеров, с одной стороны, и для сегнетоэлектрических жидких кристаллов – с другой. По сравнению с последними, характерные релаксационные процессы в полимерах протекают в 100-1000 раз медленнее. В то же время разработанные нами методики открывают новые возможности для изучения как известных, так и новых релаксационных процессов в полимерах.



Рис. 17. Температурная зависимость фазового сдвига пьезоэлектрического отклика в полимере П4*М относительно возбуждающей звуковой волны

Глава 4. Изотропная смектическая фаза хиральных ЖК полимеров – структура, свойства и перспективы практического применения

Мезофаза, обнаруженная нами для хирального гребнеобразного полимера П8*М и ряда сополимеров на его основе, проявляет смектическое слоевое упорядочение и образует спиральную надмолекулярную структуру, хотя наклон мезогенных групп к плоскости смектических слоев отсутствует. В то же время данная фаза, в отличие от большинства описанных жидкокристаллических фаз, является оптически изотропной, т.е. не обладает двулучепреломлением в видимой области спектра. По внешнему виду полимеры в "изотропной смектической фазе" напоминают аморфные полимеры – в тонких пленках они прозрачны и не рассеивают свет. Подобное сочетание свойств не вполне объяснимо в рамках общих представлений о ЖК полимерах и жидких кристаллах вообще, поэтому потребовалось тщательное и всестороннее исследование структуры данной мезофазы с использованием различных методов. В то же время данная фаза предоставляет широкие возможности для практического применения в оптических устройствах, что и обусловило предпринятую нами попытку создания и изучения фотохромных сополимеров, образующих "изотропную смектическую" фазу (*ISm*-фазу), а также использования подобных полимеров для целей фотозаписи.

4.1. <u>Структурные характеристики и оптические свойства "изотропной смектической"</u> <u>мезофазы</u>

Метакриловый гомополимер П8*М и сополимеры С47, С75 (Рис. 4а) образуют *ISm*фазу при охлаждении из обычного жидкого расплава. Аналогичную (метастабильную) мезофазу образуют и объемные образцы полисилоксана П8*С, а также тонкие пленки этого полимера при быстром охлаждении в отсутствие внешнего поля (см. Табл. 1). Температуры и теплоты фазового перехода, а также некоторые структурные данные для мезофазы приведены в Табл. 3.

Поли- мер	Температура фазового перехода, °С (при нагреве)	Теплота фазового перехода, ΔН, кДж/моль	Толщина смектического слоя, <i>d</i> , Å	Точка инверсии знака циркулярного дихроизма, λ ₀ , я нм
П8*М	64	7.2	64	-
C75	79	8.2	63	-
C47	92	8.5	63	320
П8*С	47	-	34	395

Таблица 3. Термодинамические и структурные данные для *ISm*-фазыяхиральных ЖК полимеров.

Смектический характер *ISm*-фазы подтверждается рентгенографическими данными (Рис. 18). Три пика малоуглового рассеяния, соответствующие порядкам отражения от единой решетки, свидетельствуют о четко выраженной слоевой структуре мезофазы. При этом при нагреве полимеров изменений в величине *d* не наблюдается, но происходит лишь спад интенсивности всей системы пиков до нуля в области фазового перехода. Широкий пик в области больших углов, в свою очередь, говорит о неупорядоченном расположении мезогенных групп в смектических слоях.



Рис. 18. Типичный профиль рентгеновского рассеяния для "изотропной смектической" фазы (полимер SK8, 25 °C)

Фазовый переход может быть обнаружен также по скачкообразному уменьшению полуширины пика ПМР широких линий – от значений $\Delta f_{1/2} \sim 8$ кГц в *ISm*-фазе (что соответствует величинам, характерным для неориентированных нематиков и неупорядоченных смектиков) до $\Delta f_{1/2} \sim 1$ кГц в собственно жидкой фазе.

В то же время переход из "изотропной смектической" фазы в обычный жидкий расплав не удается наблюдать визуально в поле поляризационного микроскопа: как ниже, так и выше точки перехода образец выглядит в скрещенных поляроидах как однородное темное поле. Однако *ISm*-фаза существенно отличается по своим оптическим свойствам как от собственно жидкой фазы тех же полимеров, так и от обычных аморфных полимерных пленок. Прежде всего, она обладает весьма высоким оптическим вращением: до 10³ °/см для

ISm-пленок по сравнению с 1.7 °/см для раствора полимера. Однозначным доказательством наличия в данной фазе спиральной надмолекулярной структуры служат данные по круговому дихроизму (Рис. 19). Шаг спирали может быть оценен как $p = \lambda_0/n$ и находится в пределах 0.2 – 0.3 мкм, т.е. в ближней УФ-области. При фазовом переходе также резко меняется характер спектров пропускания полимерных пленок: в отличие от растворов и собственно жидкого расплава полимеров, для "изотропной смектической" мезофазы наблюдается плавный спад пропускания к синей области спектра, который можно объяснить длинноволновым "хвостом" пика селективного отражения (сам же максимум отражения в УФ области невозможно наблюдать из-за полосы поглощения фенилбензоатных групп.



Рис. 19. Спектры кругового дихроизма полимера П8*С: 1 – пленка в *ISm*-фазе; 2 - раствор

Двулучепреломление в "изотропной смектической" фазе не удается индуцировать ни сдвиговой деформацией, ни приложением электрического (до 10 В/мкм) и магнитного (до 2.5 Тл) полей, а вытянутые из этой фазы волокна хотя и проявляют, подобно волокнам аморфных полимеров, слабое двулучепреломление, но не обнаруживают какой-либо ориентации на рентгенограммах. В то же время *ISm*-фаза не является *абсолютно* оптически изотропной. Для полимеров С47 и C75 отмечен линейный дихроизм в УФ области (300-360 нм), а также светорассеяние и слабое двулучепреломление в синей области спектра на свободной границе с атмосферой.

"Изотропная смектическая" фаза полимеров П8*М, С47 и С75, обладая спиральной структурой и слоевым порядком, в то же время не проявляет сегнетоэлектрических свойств (пиро- и пьезоэффектов), что исключает возможность наклона мезогенных боковых групп полимеров к плоскости смектического слоя. С другой стороны, симметрия ортогональных смектических фаз не допускает непрерывной спиральной структуры. На основании всей совокупности экспериментальных данных по структуре *ISm*-фазы нами предложена модель строения данной мезофазы как фазы с закрученными границами доменов – фазы TGB A*

(Рис. 20), отличающейся, однако, весьма малым шагом спирали.



Рис. 20. Структура фазы с закрученными границами доменов – фазы TGB А*

В подобной структуре домены смектической A фазы (в данном случае, размером ~ 10 нм, т.е. шириной в несколько десятков мезогенных групп) располагаются таким образом, что каждый домен повернут на 15-20° по отношению к соседнему домену, образуя в целом спиральную структуру с шагом порядка 200-280 нм. Границы доменов образуют при этом кубическую решетку винтовых дислокаций, которая пронизывает всю фазу. Однако, в отличие от описанных TGB-фаз низкомолекулярных жидких кристаллов, в силу высокой хиральности структуры, с одной стороны, и высокой дефектности, обусловленной влиянием основной полимерной цепи – с другой, в ISm-фазе синтезированных нами хиральных гребнеобразных полимеров размеры всех структурных элементов меньше, чем длина волны видимого света. Поэтому мезофаза наблюдается визуально как изотропная, будучи при этом анизотропной и структурно упорядоченной на масштабах порядка толщины смектического слоя. Аналогичная структура, отличающаяся в то же время наличием наклона мезогенных групп в слоях – TGB C* – может быть предложена для метастабильной ISm-фазы полимера П8*С.

Заключая данный раздел, необходимо отметить, что хотя "изотропная смектическая" фаза хиральных ЖК полимеров по принципам своей структурной организации аналогична открытой несколько лет назад TGB-фазе, однако с технологической точки зрения она представляет собой принципиально новый материал, поскольку характеризуется способностью к самопроизвольному образованию пленок и волокон с высокой оптической прозрачностью и низким светорассеянием, чего не наблюдается ни для для одной из известных мезофаз ЖК полимеров. Это и послужило стимулом к созданию на основе *ISm*-фазы фотохромных сополимеров, рассмотрению которых и посвящен следующий раздел.

4.2. Изотропная смектическая мезофаза фотохромных сополимеров и ее использование для целей фотозаписи

Введение дихроичных красителей (в первую очередь азокрасителей) в структуру макромолекул ЖК полимеров путем сополимеризации является распространенным методом получения фотохромных полимерных материалов. В то же время данные, полученные нами при исследовании модельных смесей низкомолекулярных жидких кристаллов с хиральными азокрасителями, показывают, что процесс фотоиндуцированной *E-Z*-изомеризации азобензольных фотохромных групп существенно зависит от фазового состояния жидкокристаллической матрицы. Так, при равной интенсивности облучения квазистационарная концентрация *Z*-изомера оказывается минимальной в Sm A фазе, большей в Sm C* фазе и еще большей – в нематической фазе. В свою очередь, конформация молекул азокрасителя влияет на свойства и структурные параметры ЖК матрицы: увеличение концентрации *Z*-изомера при УФ облучении приводит к ухудшению ориентационного и трансляционного порядка в жидком кристалле, а для смектической С матрицы – к уменьшению индуцированной спонтанной поляризации; т.е. *Z*-изомер оказывается "менее хиральным" по сравнению с *E*-изомером.

Для изучения структурных изменений в азобензольных красителях под действием светового облучения в "изотропной смектической" фазе мы синтезировали ряд сополимеров, СКп



где концентрация боковых азобензольных групп, *n*, составляет 5, 8, 16 и 28 мол.%. Фазовая диаграмма для полимерной системы **СКп** приведена на Рис. 21.

Из диаграммы видно, что при низком содержании азобензольных групп (СК5) полимер образует только *ISm*-фазу, а при высокой их концентрации (СК28) не образует ее вовсе. Наиболее интересна, однако, промежуточная область, в которой фазовое состояние полимеров (СК8, СК16) оказывается фрустрированным, подобно отмеченному выше для полимера П8*С; фазовый переход TGB A* – Sm A происходит только при скоростях охлаждения 2.5 К/мин и менее, в противном случае полимер стеклуется не в Sm A фазе, но в изотропной смектической TGB A* фазе. В результате, при последующем нагреве, полимер при любой температуре вплоть до точки фазового перехода в собственно жидкую фазу может находиться в любой из двух мезофаз - TGB A* или Sm A - в зависимости от предыстории образца.



Рис. 21. Фазовая диаграмма хиральных ЖК сополимеров с красителем, **СКп**. (□) – фазовый переход, проявляющийся только при медленном охлаждении в темноте.

Мы показали также, что переход TGB A* – Sm A даже при медленном охлаждении может быть предотвращен или заторможен действием светового облучения – как нефильтрованным белым светом, так и селективно в области 400-500 нм (сине-зеленый свет), причем интенсивность облучения, достаточная для предотвращения фазового перехода, оказывается черзвычайно малой – до 0.3 MBT/cm^2 для фильтрованного света (структурные превращения в полимерах CK8 и CK16 при медленном охлаждении в различных условиях схематично представлены на Рис. 22). Известно, что облучение азокрасителей в области 450 нм способствует переходу *Z*-изомера, имеющего изогнутую форму, в более "вытянутый" *E*-изомер. Таким образом, эффект торможения фазового перехода при облучении можно объяснить повышением концентрации *E*-изомера, в котором, как следует из данных для низкомолекулярных модельных смесей, может наводиться за счет симметрии мезофазы большая индуцированная хиральность, в результате чего он легче встраивается в TGB-матрицу, что уменьшает выигрыш в свободной энергии при переходе в центросимметричную Sm A фазу.

Синтезированные нами хиральные фотохромные полимеры допускают две различные возможности использования их для целей обратимой записи информации – обычная фотооптическая запись и запись с использованием фоторегулируемого фазового перехода (LCPT). В первом случае, поляризованный луч лазера создает в образце фотоиндуцированное двулучепреломление, и записанное изображение также может быть считано в поляризованном свете. Рис. 23 иллюстрирует дихроизм поглощения в TGB фазе полимера СК8, облученного поляризованным светом. Полученная полимерная пленка обладает двулучепреломлением и сама пособна поляризовать свет. По сравнению с обычно применяемыми для фотооптической записи полимерными нематиками, "изотропная смектическая" фаза не требует предварительной ориентации и получения монодоменного образца, поскольку пленка полимера изна-

чально прозрачна и не рассеивает свет. Соответственно, в процессе записи не требуется преодолевать исходной ориентации хромофорных групп, и удается производить запись светом весьма низкой мощности – до 5 мВт/см².



Рис. 22. Схема структурных превращений в светочувствительных полимерах СК8 и СК16 при медленном охлаждении в различных условиях.



Рис. 23. Дихроизм поглощения в полимерной пленке, облученной поляризованным светом (СК8, TGB фаза, 20 20°С): 1 – 460 нм, 2 – 500 нм

Другой способ фотозаписи, предложенный нами впервые, основан на возможности управления фазовым переходом TGB A* – Sm A в фотохромных ЖК сополимерах при помощи светового излучения. При медленном охлаждении полимерной пленки и одновременном освещении ее через негативную маску, в неосвещенных местах происходит фазовый переход и образуется полидоменная, светорассеивающая текстура Sm A фазы. На освещенных же участках фазовый переход не происходит, и полимерная пленка стеклуется, оставаясь при этом прозрачной и оптически изотропной. В результате изображение записывается как смектическая A фаза на фоне TGB-фазы; его можно считывать в неполяризованном свете как в режиме пропускания (темное изображение на прозрачном фоне), так и в режиме рассеяния (белое изображение на темном фоне, при использовании черной подложки). Подобный механизм получил название LCPT – Light Controlled Phase Transition. Он чрезвычайно прост для практической реализации, а требуемая интенсивность записывающего света составляет порядка 0.3 мВт/см². Простейшее устройство для LCPT-записи изображено на Рис. 24а, а пример подобной записи (фамилия автора), сделанной при помощи стандартной электроплитки и настольной лампы – на Рис. 246.





Рис. 24. а) Простейшее устройство для LCPT-записи, б) пример LCPT-записи

В заключение следует отметить, что изображение, записанное в "изотропных смектических" пленках любым из рассмотренных способов, может быть стерто путем нагрева выше температуры фазового перехода (55-65°С) и полимерная пленка может быть использована далее для повторной записи. В стеклообразном же состоянии при комнатной температуре изображение, записанное методом LCPT, может сохраняться месяцы и годы.

выводы

- Предложен и реализован принципиально новый подход к созданию полимеров, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, который заключается в синтезе жидкокристаллических полимеров, образующих сегнетоэлектрические фазы, т.е. фазы, сочетающие слоевую структуру, наклон боковых групп к плоскости смектического слоя, оптическую асимметрию и отличный от нуля поперечный дипольный момент мезогенных групп. Разработаны принципы построения макромолекул, которые обеспечивают образование полимерами хиральных смектических мезофаз – как наклонных, так и ортогональных. На основе предложенных структур синтезированы акриловые, метакриловые и силоксановые гомо- и сополимеры с фенилбензоатными и бифенильными боковыми мезогенными группами, которые образуют подобные фазы.
- 2. Впервые изучены термодинамические свойства сегнетоэлектрических ЖК полимеров. Выявлены особенности фазовых переходов, связанные с наличием макроскопического дипольного упорядочения. Установлена тенденция гребнеобразных ЖК полимеров к образованию неравновесных мезофаз; изучено влияние внешних условий (прежде всго термической предыстории образца и внешнего электрического поля) на фазовое поведение полимеров. Определена структура хиральных смектических фаз полимеров, предложены модели упаковок мезогенных групп в смектических слоях.
- 3. Продемонстрировано наличие сегнетоэлектрического дипольного упорядочения в хиральных наклонных смектических фазах полимеров. Впервые изучена спонтанная поляризация, пьезо- и пироэлектрический эффекты в СЭЖК полимерах. Выявлены особенности сегнетоэлектрического поведения и процессов релаксации дипольного упорядочения СЭЖК полимеров по сравнению с низкомолекулярными жидкими кристаллами.
- 4. Установлены зависимости между химическим строением макромолекул (вид основной цепи полимера, химическая природа жесткого мезогенного ядра и хирального концевого фрагмента, тип соединительных групп, состав сополимеров) и их сегнетоэлектрическими свойствами, прежде всего величиной спонтанной поляризации, типом и температурной областью существования хиральных смектических фаз.
- 5. Показана возможность существования спиральных надмолекулярных структур в ортогональных смектических фазах ЖК полимеров. Обнаружена и исследована новая разновидность ЖК состояния хиральных полимеров – "изотропная смектическая" фаза, предложена модель ее структуры как TGB-фазы с весьма коротким шагом спирали.
- Созданы фотохромные полимеры, образующие "изотропную смектическую" фазу, и показаны их преимущества для практического использования в целях обратимой фото-

записи информации.

 Обнаружен новый эффект торможения фазового перехода TGB A* – Sm A в фотохромных сополимерах под действием света. Показана возможность использования данного эффекта в целях фотозаписи.

Основные результаты диссертации изложены в следующих научных публикациях:

- Shibaev V.P., Kozlovsky M.V., Beresnev L.A., Blinov L.M., Platé N.A. Thermotropic liquidcrystalline polymers. 16. Chiral smectics "C" with spontaneous polarization. // Polymer Bull.– 1984. – v.12. – pp. 299-301.
- 2. Роганова З.А., Смолянский А.Л., Козловский М.В., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П. ИК спектроскопическое исследование структуры ориентированных гребнеобразных жидкокристаллических полимеров. // Высокомол. соед., Сер. А 1985. т.27. № 3. с. 477-485.
- Козловский М.В.: Береснев Л.А., Кононов С.Г., Блинов Л.М., Шибаев В.П. Спонтанная поляризация в жидкокристаллическом мономере и его полимере. //Фи. тв. тела. – 1987. – т. 29. –№ 1. – с. 98-102.
- Шибаев В.П., Козловский М.В., Платэ Н.А. Жидкокристаллические полимеры с мезогенными группами, моделирующими низкомолекулярные смектики "С". // Высокомол. соед., Сер. А – 1987. – т.29. – № 6. с. 1144-1148.
- Шибаев В.П., Козловский М.В., Платэ Н.А., Береснев Л.А., Блинов Л.М. Сегнетоэлектрические жидкокристаллические полиметакрилаты. // Высокомол. соед., Сер. А – 1987. – т.29. – № 7. – с. 1470-1475.
- 6. Цукрук В.В., Козловский М.В., Шибаев В.П., Шилов В.В., Платэ Н.А. Высокоупорядоченные смектические фазы и полиморфные превращения в гребнеобразных жидкокристаллических полимерах. // Высокомол. соед., Сер. А – 1987. – т.29. – № 12. – с. 1470-1475.
- Цукрук В.В., Козловский М.В., Шилов В.В., Шибаев В.П. Структурные характеристики упорядоченных смектических фаз в гребнеобразных жидкокристаллических полимерах с различной природой основной цепи. // Кристаллография. – 1988. – т.33. – № 3. – с. 721-726.
- Shibaev V.P., Kozlovsky M.V., Platé N.A., Beresnev L.A., Blinov L.M. Ferroelectric liquid crystalline polymethacrylates. // Liquid Crystals. – 1990. – v.8. – pp. 545-552.
- Kozlovsky M.V., Fodor-Csorba K., Bata L., Szabon J., Holly S. A chiral side-chain polymer with layered structure. // Preprint of Central Res. Ins. for Physics, Hungarian Academy of Sciences, Budapest. – 1991. – No. KFKI– 1991-09/E. – 10 pp.

- 10.Bata L., Fodor-Csorba K., Kozlovsky M.V., Holly S. A chiral side-chain polymer with layered structure. // Ferroelectrics. – 1991. – v. 122. – pp. 149-158.
- 11.Kozlovsky M.V., Beresnev L.A. Ferroelectric liquid crystalline polymers. A review. // Phase transitions. –1992.– v.40. pp. 129-169.
- 12.Kozlovsky M.V., Fodor-Csorba K., Bata L., Shibaev V.P. Chiral smectic side-chain copolymers
 1. Synthesis and phase behaviour. // Eur. Polym. J. 1992. v. 28. N 8. pp. 901-905.
- 13.Kozlovsky M.V., Kononov S.G., Blinov L.M., Fodor-Csorba K., Bata L., Chiral smectic sidechain copolymers – 2. Pyroelectric effect and spontaneous polarization // Eur. Polym. J. – 1992. – v. 28. – N 8. – pp. 907-909.
- 14.Kozlovsky M.V., Fodor-Csorba K., Bata L., Shibaev V.P. Chiral smectic side-chain copolymers and their properties. // Cryst. Res. Technol. 1992. v.27. N 8. pp 1141-1151.
- 15.Yablonskii S.V., Katz E.I., Kozlovsky M.V., Weyrauch T., Soto Bustamante E.A., Subachius D., Haase W. Piezoelectric effect in poled amorphous and liquid crystalline polymers. Determination of piezoelectric coefficient d31. A new approach. // Molecular Materials. 1994. v.3. pp. 311-318.
- 16.Kozlovsky M.V., Blinov L.M., Pikin S.A., Haase W. Voltage-dependent phase transition and pyroelectric effect in a new chiral smectic polymer. // Eur.Polym.J. – 1995. – v.31. – pp. 993-998
- 17.Kozlovsky M.V., Subachius D., Weyrauch T., Haase W. Structural, pyro- and piezoelectric study of some new Sm C* side chain polymers. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1995. – v. 261. – pp. 453-463
- 18.Demikhov E., Kozlovsky M.V. Amorphous chiral smectic A phase of side-chain copolymers. // Liquid Crystals. – 1995. – v.18. – pp.911-914.
- 19.Kozlovsky M.V., Soto Bustamante E.A., Haase W. New side-chain LC polysiloxanes with carbonyl-bound chiral terminal group. // Liquid Crystals. 1996. v.20. N 1. pp. 35-40.
- 20.Kozlovsky M.V., Haase W. Anomalies of structural behaviour in LC polymers. // Polymer Prep. 1996. v.37 pp. 783-784.
- 21.Kozlovsky M.V., Soto Bustamante E.A., Haase W. Side chain polymers with chiral carbon atom directly attached to a conjugated π-electron system. // Ferroelectrics. – 1996 –v.181. – pp. 337-345.
- 22.Kozlovsky M.V., Demikhov E. A TGB-like, poorely birefringent smectic phase of side chain polymers. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1996. v.282. pp. 11-16.
- 23.Blinov L.M., Kozlovsky M.V., Nakayama K., Ozaki M., Yoshino K. Effect of the trans-cis isomerization of a chiral azo-dye on the dye induced ferroelectricity in an achiral liquid crystal.
 // Molecular Materials. 1996. –v.6. pp. 235-252.

- 24.Kozlovsky M.V., Haase W. Self-compacting smectic polymers. // Acta Polymerica. 1996. v.47. pp. 361 368
- 25.Blinov L.M., Kozlovsky M.V., Ozaki M., Yoshino K.. Photochromism of azo-dyes and effect of liquid crystalline ordering on its efficiency and kinetics. // Japan. J. Appl. Phys.. – 1996. – v.35. N 10. – pp. 5405-5410.
- 26.Козловский М.В., Weyrauch T., Haase W.. Неравновесная последовательность мезофаз и кинетика частичной кристаллизации гребнеобразных полисилоксанов. // Высокомол. соед., Сер. А 1997. т.39. № 8. с. 1353-1359.
- 27.Blinov L.M., Kozlovsky M.V., Haase W., Ozaki M., Yoshino K.. Photochromism of a chiral dye for liquid crystal applications. // Molecular Materials. 1997. v.8. pp. 327-338.
- 28.Leister N., Geschke D., Kozlovsky M.V. Pyroelectric investigation on a ferroelectric side-chain polysiloxane using the laser intensity modulation method (LIMM). // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1998 – v.309. – pp. 201-216.
- 29.Kozlovsky M.V., Haase W. Ferroelectric liquid crystalline polymers. // In: Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals, Methods and Applications (edited by D.L. Wise et al.), Boston, MA: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 1998. v.1. pp. 1141-1186.
- 30.Kozlovsky M.V., Shibaev V.P., Stakhanov A.I., Weyrauch T., Haase W. A new approach to photorecording based on hindering the TGB A* – Sm A* phase transition in photochromic chiral liquid crystalline polymers. // Liquid Crystals. – 1998. – v.24. – pp. 759-767.
- 31.Kozlovsky M.V., Darius M., Haase W. Frustrated phase behaviour of a chiral side chain polymer. // SPIE Proceedings. 1998. v.3319. pp. 256-259.
- 32.Kozlovsky M.V., Darius M., Haase W. Nonequilibrium phase behaviour of a chiral side chain polymer. // European Polymer Journal. Accepted for publication.
- 33.Kozlovsky M.V., Haase W., Stakhanov A., Shibaev V.P. Chiral smectic side-chain copolymers
 3. Copolymers containing a diazo chromophore. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Accepted for publication.
- 34.Kozlovsky M.V., Haase W. Photorecording in the 'isotropic smectic phase' of dyed side chain polymers. // Polymer Prepr. Accepted for publication.
- 35.Blinov L.M., Kozlovsky M.V., Ozaki M., Skarp K., Yoshino K. Photo-induced dichroism and optical anisotropy in a liquid crystalline azobenzene side chain polymer caused by anisotropic angular distribution of *trans* and *cis* isomers. // J.Appl.Phys. – Accepted for publication.
- 36.Козловский М.В., Шибаев В.П. Жидкокристаллические полимеры с мезогенными группами, моделирующими смектики "С". // В сб.: I Всес. симп. "Жидкокристаллические полимеры", Суздаль, 1982. Тезисы. – 1982. с. 47-48.

- 37.Shibaev V.P., Kozlovsky M.V., Platé N.A., Beresnev L.A., Blinov L.M. Ferroelectric liquidcrystalline polymethacrylates. // In: 30th IUPAC Symp. on Macromolecules, 1985, The Hague – The Netherlands. Theses. – 1985. – p. 528.
- 38.Козловский М.В., Кононов С.Г., Береснев Л.А. Жидкокристаллические полимеры типа сложных эфиров. // В сб.: V Всесоюзн. научн. конф. "Жидкие кристаллы и их применения". – 1985. – Иваново: ИвГУ. – т.2. – Вып. 2. – с. 121.
- 39.Козловский М.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. Синтез жидкокристаллических гребнеобразных полиметакрилатов. // В сб.: V Всесоюзн. научн. конф. "Жидкие кристаллы и их применения". – 1985. – Иваново: ИвГУ. – т.2. – Вып. 2. – с. 124.
- 40.Shibaev V.P., Kozlovsky M.V., Platé N.A. Ferroelectric liquid crystalline polymethacrylates. // In: 32th IUPAC Symp. on Macromolecules, Kyoto, Japan. Preprints.– 1988. – p. 530.
- 41.Козловский М.В.. Кононов С.Г., Шибаев В.П. Кинетика пироэлектрического отклика в сегнетоэлектрических ЖК полимерах. // В сб.: VI Всесоюзн. научн. конф. "Жидкие кристаллы и их применения". 1988. Иваново: ИвГУ. т.3. с. 401.
- 42.Bata L., Kozlovsky M.V., Fodor-Csorba K., Holly S. A chiral side-chain polymer with layered structure. // In: 3rd Int. Conf. on Ferroelectric Liquid Crystals, 24-28 June 1991, Boulder, Colorado. Abstracts. – 1991. – P-149.
- 43.Kozlovsky M.V. Ferroelectric side-chain copolymers. // In: Summer Europ. Liquid Crystal Conf., August 19-25, 1991, Vilnius, Lithuania. Abstracts. 1991. v.1. B-7.
- 44.Blinov L.M., Kozlovsky M.V., Subachius D.B., Yablonsky S.V. Acousto-electric effect in ferroelectric liquid crystalline polymers // In: Summer Europ. Liquid Crystal Conf., August 19-25, 1991, Vilnius, Lithuania. Abstracts. 1991. v.1. B-28.
- 45.Козловский М.В. Аномальное фазовое состояние гребнеобразного жидкокристаллического полимера. // В сб.: VI Всес. совещ. по органической криисталлохимии. Тезисы. – 1991. – Киев. . – с. 41.
- 46.Kozlovsky M.V., Haase W. Effect of minor changes in chemical structure on phase behaviour and ferroelectric properties of chiral LC polymers with phenyl benzoate chains. // In: 23th Freiburg Meeting on Liquid Crystals, Freiburg, Germany, 23-25 March 1994. Abstracts. 1994. P37.
- 47.Kozlovsky M.V., Haase W. Structural, pyro- and piezoelectric study of some new Sm C* side chain polymers. // In: 15th Int. Liquid Crystal Conf. Budapest, Hungary, 3-8 July, 1994. Abstracts. 1994. v.2. F-32P.
- 48.Kozlovsky M.V., Haase W. Side-chain LC polysiloxanes with chiral radicals attached to mesogenic cores via carbonyl groups. // В сб.: III Всес. симп. "Жидкокристаллические полимеры", Черноголовка, 1995. Тезисы. 1995. с. 89.

- 49.Kozlovsky M.V., Haase W. New side chain LC polymers with carbonyl-bound chiral terminal groups. // In: Europ. Conf. on Liquid Crystals, 5-10 march, 1995, Bovec, Slovenia. Abstracts. 1995. p. 124.
- 50.Kozlovsky M.V., Soto Bustamante E.A., Haase W. Side chain polymers with chiral carbon atom directly attached to conjugated π-electron system. // In: 5th Int. Ferroelectric Liquid Crystal Conf., 23-27 July 1995, Cambridge, UK. Abstracts. 1995. p. 67
- 51.Kozlovsky M.V., Demikhov E. An amorphous chiral smectic phase of side chain copolymers. // In: VIth International Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals, 25-29 September, 1995, Le Touquet, France. Abstracts. – 1995. – p. 54
- 52.Kozlovsky M.V., Haase W. Anomalies of structural behaviour in LC polymers. // In: Annual meeting of the American Chemical Sosciety, March 10-14, 1996, New Orleans, USA. Abstracts. 1996. p.413.
- 53.Kozlovsky M.V., Haase W. A self-compressing smectic A phase. // In: 25th Freiburg Meeting on Liquid Crystals, March 27-29, 1996, Freiburg, Germany. Abstracts. – 1996. – P-22.
- 54.Kozlovsky M.V., Darius M., Haase W.. Frustrated phase behaviour of a chiral side chain polymer. // In: European Conf. on Liquid Crystals, March 3-8, 1997, Zakopane, Poland. Abstracts. –1997. – A-52.
- 55.Kozlovsky M.V., Darius M., Haase W. Frustrated phase behaviour of chiral side chain polymers. // In: Material Research Sosciety 1997 Spring Meeting, March 31 - April 4, 1997, San Francisco, CA, USA. Abstracts. – 1997. – W6.3.
- 56.Kozlovsky M.V., Haase W. Nonequilibrium phase behaviour of chiral side chain LC polymers.
 // In: 26th Freiburg Meeting on Liquid Crystals, April 9-11, 1997, Freiburg, Germany. Abstracts. – 1997. – P33.
- 57.Kozlovsky M.V., Shibaev V.P., Stakhanov A.I., Weyrauch T., Haase W., Blinov L.M.. Novel approach to photorecording based on TGB_A Sm A phase transition in chiral polymers. // In: VIIth Int. Conf. "Polymers for Advanced Technologies", August 31 September 4, 1997, Leipzig, Germany. Abstracts. 1997. p.79.
- 58.Kozlovsky M.V., Shibaev V.P., Stakhanov A.I., Weyrauch T., Haase W., Blinov L.M. Novel approach to photorecording based on TGB_A – Sm A phase transition in chiral polymers. // In: VIIth Int. Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals, September 8-12, 1997, Heppenheim, Germany. Abstracts. – 1997. – p.59.
- 59.Kozlovsky M.V., Blinov L.M., Haase W., Stakhanov A., Shibaev V.P.. Chiral smectic sidechain copolymers containing a diazo dye. // In: VIIth Int. Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals, September 8-12, 1997, Heppenheim, Germany. Abstracts. – 1997 – p.83.

- 60.Kozlovsky M.V., Skarp K., Haase W.. The 'isotropic smectic phase' of chiral side chain polymers structure, properties, and possible applications. // In: 17th Int. Liquid Crystal Conf. Strasbourg, France, 19-24 July, 1998. Abstracts. Accepted for publicaton.
- 61.Kozlovsky M.V., Haase W. Photorecording in the 'isotropic smectic phase' of dyed side chain polymers. // In: Annual meeting of the American Chemical Sosciety, August 26-28, 1998, Boston, USA. Abstracts. – Accepted for publicaton.

Соискатель М.В.Козловский

Kozlovsky M.V.

CHIRAL SMECTIC PHASES OF SIDE CHAIN LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS.

The dissertation is applied for the **Doctor of Science** degree in chemical sciences. Specializaton-Nr. 02.00.06 - Chemistry of high molar mass compounds. Moscow, Moscow State University, 1998.

A new approach to the synthesis of ferroelectric polymers has been suggested and realized, namely the synthesis of chiral LC polymers forming tilted smectic phases. The molecular design of relevant macromolecules has been developed, and first ferroelectric LC polymers have been synthesized. Structure and phase behaviour of the FLC polymers have been studied, the peculiarities of the mesophase transformations depending on external field and sample prehistory have been revealed.

Ferroelectric ordering of molecular dipoles in chiral smectic LC polymers has been confirmed. The pyroelectric effect, piezoelectric effect, and spontaneous polarization of the FLC polymers have been first described. Correlations between chemical structure of the macromolecules and their ferroelectric properties have been described.

A new modification of LC state in chiral polymers, has been observed and investigated, i.e. the "isotropic smectis phase" combining smectic ordering, helical superstructure, and optical isotropy. A short pitch TGB-like structure has been suggested for the mesophase.

Photosensitive dichroic copolymers forming the "isotropic smectis phase" have been synthesized and their optical properties have been studied. A new technique for reversible photo-optical recording (LCPT - Light Controlled Phase Transition) has been developed based on the effect of hindering the TGB A* - Sm A phase transition by ligh illumination of extremely low intensity (to 0.3 mW/cm^2).

66 original contributions on the topic have been published by author.