

Полимерные кентавры

В.П.Шибает

В основе окружающего нас растительного и животного мира, да и самого человека лежат органические вещества — высокомолекулярные соединения, чаще всего называемые просто полимерами. Строго говоря, полимеры — это *высокомолекулярные соединения* (ВМС), т.е. соединения с большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до многих миллионов), строение которых строго периодически. В состав подобных молекул, которые ввиду их огромных размеров называют уже макромолекулами, входят тысячи атомов, соединенных друг с другом валентными связями. Характерная особенность здесь — цепное строение макромолекул: в них многократно повторяются фрагменты одного или нескольких типов (мономерные звенья). Удобной моделью полимерной цепи может служить разорванное ожерелье, состоящее из отдельных бусинок. Если мономерные звенья имеют одинаковое химическое строение, полимеры называют *гомополимерами*, если звенья по составу или строению разнородны, — *сополимерами*.

Наука о полимерах

Термин «полимер» (по-гречески *πολυ* — много; *μερος* — часть) впервые ввел в 1833 г. шведский ученый Йенс Берцелиус. Правда, смысл этого слова был несколько иным: тогда им обозначали плохорастворимые смолообразные продукты, образующиеся



Валерий Петрович Шибает, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ, лауреат Государственной премии СССР (1985), премии Президиума РАН им.В.А.Каргина (2002) и Ломоносовской премии МГУ (2006), заслуженный деятель науки РФ. Научные интересы связаны с синтезом, изучением структуры и физико-химических свойств термотропных жидкокристаллических полимеров.

в результате реакций полимеризации или поликонденсации. Эти соединения, как и некоторые природные полимеры вроде целлюлозы и натурального каучука, относили к коллоидным системам — считалось, что в растворах молекулы каким-то образом ассоциируют, т.е. соединяются друг с другом, образуя агрегаты больших размеров.

Наиболее серьезный удар по коллоидно-агрегативной точке зрения на высокомолекулярные соединения был нанесен работами 20—40-х годов XX в. выдающегося немецкого ученого Германа Штаудингера. Изучив огромное количество химических реакций полимеров, соотношения между их молекулярной массой и вязкостью растворов, он высказал предположение о цепочечном строении молекул полимеров, ввел термины «макромолекула» и «степень полимеризации», а также понятие о разветвленных и сшитых (трехмерных) полимерах. За фундаментальные исследования в области ВМС Штаудингер в 1953 г. был удостоен Нобелевской премии; его по праву называют отцом науки о полимерах. Выступая на церемонии вручения высокой награды, один из членов Нобелевского комитета сказал: «Хотя Штаудингер не принимал непосредственного участия в развитии полимерной промышленности, ее развитие было бы невозможно без его новаторских идей и инноваций».

К началу 50-х годов прошлого века как раз и следует отнести выделение науки о полимерах в самостоятельную область знания. Именно тогда было осознано важнейшее значение высокомолекулярных соединений для технического прогресса и жизнедеятельности биологических систем. Оказалось, что основу таких, казалось бы, совершенно разных природных и синтетических соединений, как

Часть II (часть I, «Жидкие кристаллы — кентавры природы», см. в первом номере журнала за текущий год).

полисахариды и белки, полиуглеводороды и поли- α -олефины, нуклеиновые кислоты и полипептиды, составляют длинные цепные макромолекулы, обладающие только им присущими физико-химическими свойствами. Свойства эти не просто повторяют качества отдельных звеньев — они обусловлены и самим макромолекулярным строением, которое вносит в их поведение общие закономерности. Перечислим вкратце лишь некоторые принципиальные достижения в изучении ВМС, сыгравшие поистине революционную роль в развитии фундаментальных и прикладных исследований:

— получение синтетического каучука путем каталитической полимеризации бутадиена (С.В.Лебедев, СССР, 1928—1932);

— разработка методов промышленного получения полиэфиров и полиамидов, известных под торговой маркой «нейлон» (г.Карозерс, США, 1935—1936);

— синтез кремнийогранических полиорганосилоксанов (К.А.Андрианов, СССР, 1937);

— открытие методов стереоспецифической полимеризации, позволяющей осуществлять синтез стереорегулярных полимеров с заданным конфигурационным строением макромолекул (К.Циглер, Германия, и Д.Натта, Италия, Нобелевская премия 1963 г.);

— развитие термодинамики растворов полимеров, статистической механики макромолекул и изучение закономерностей поликонденсации (П.Флори, США, Нобелевская премия 1974 г.);

— разработка и углубление теоретической физики полимеров и биополимеров (И.М.Лифшиц и М.В.Волькенштейн, СССР, 1958—1982);

— формирование науки о полимерах как области знания, объединяющей химию и физику полимеров (В.А.Каргин и его школа, 1955—1969);

— построение скейлинговой теории полимеров и теории жидких кристаллов (П.де Жен, Франция, Нобелевская премия 1991 г.);

— получение электропроводящих полимеров на основе полиацетилена, допированного неорганическими соединениями, — I_2 , BF_3 , AsF_3 (Х.Широкава, Япония; А.Макдиармид, США, и А.Хигер, США, Нобелевская премия 2000 г.).

Итого за чуть более чем полувековой период становления и развития области физикохимии ВМС было получено пять Нобелевских премий, что заставляет признать ее одним из центральных разделов современной химии. Сейчас химия и физика полимеров рассматривается как междисциплинарная область знания, поскольку она неразрывно связана с органической, физической и коллоидной химией, физикой твердого тела и физикой частично упорядоченных сред (так называемой *soft-matter physics*), а также наукой о материалах. Несомненна ее связь и с биологическими дисциплинами, объектами изучения которых служат биополимеры — высокомолекулярные соединения природного происхождения.

Жидкокристаллические полимеры: словарь

Среди различных направлений в науке о полимерах, пожалуй, ни одно не развивалось так быстро и стремительно, как связанное с дизайном, синтезом и изучением жидкокристаллических полимерных систем.

Жидкокристаллические (ЖК) полимеры — это высокомолекулярные соединения, способные при определенных условиях (температуре, давлении, концентрации в растворе) переходить в ЖК-состояние [1]. Последнее представляет собой равновесное фазовое состояние, занимающее промежуточное положение между аморфным и кристаллическим, поэтому его также часто называют *мезоморфным* или *мезофазой* (от греческого слова *μεσος* — промежуточный). Мезофаза характеризуется наличием ориентационного порядка в расположении макромолекул (или их фрагментов) и анизотропией физических свойств при отсутствии внешних воздействий. ЖК-фаза образуется самопроизвольно, тогда как сам ориентационный порядок в полимере может быть легко «наведен» принудительно — путем простого растяжения образца за счет высокой анизодиаметрии (асимметрии) макромолекул.

Если ЖК-полимеры переходят в мезофазу в результате термического воздействия (нагревания или охлаждения), их называют *термотропными*, а если при растворении в определенных растворителях, то *лиотропными*. Сосредоточимся сначала на первых.

Хорошо известно, что главная особенность низкомолекулярных жидких кристаллов связана с асимметрией формы жестких стержнеобразных или дискообразных молекул (мезогенов или мезогенных групп, см. часть I). С этой точки зрения длинные полимерные цепочки, легко меняющие свою форму под действием теплового движения, казались бы, не должны быть склонны к формированию ЖК-фазы. Простой мерой гибкости (или жесткости) полимерной цепи служит так называемый статистический сегмент ℓ (его еще называют сегментом Куна), который как бы заменяет определенный участок реальной цепи; сама макромолекула при этом представляется в виде гипотетических свободно сочлененных сегментов длиной ℓ (рис. 1, а). Чем меньше ℓ , тем более гибка полимерная цепь. Так, если величина ℓ лежит в интервале 15—50 Å, полимеры называют *гибкоцепными* (к ним относятся полиэтилен, полипропилен, полиоксиэтилен и др.), если ℓ имеет существенно большие значения (от 100 до 1000 Å и более), — *жесткоцепными*. Среди последних — ароматические полиамиды, эфиры целлюлозы, полиизоцианаты, а также некоторые биополимеры, имеющие спиральную конформацию макромолекул (ДНК, полипептиды).

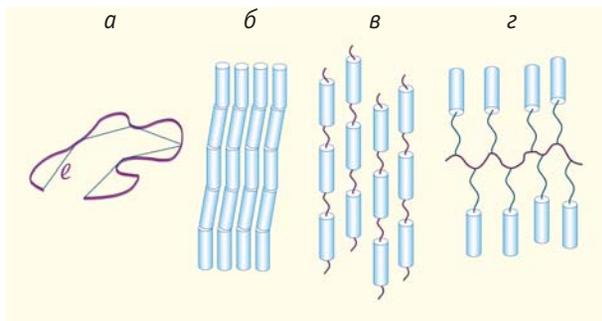


Рис. 1. Схематическое изображение макромолекул полимеров с разной жесткостью: а — гибкоцепные; б — жесткоцепные; в, г — ЖК-полимеры с гибкими развязками и мезогенными группами в основных и боковых цепях соответственно.

От подвижных гибкоцепных соединений, как уже говорилось, ожидать образования ЖК-фазы трудно. Зато макромолекулы жесткоцепных полимеров можно изобразить в виде цепочки длинных жестких стержней (рис. 1, б) и в определенном смысле рассматривать как мезогены. Однако большинство таких жесткоцепных полимеров характеризуются высокими температурами плавления, близкими к температурам их химического разложения, что исключает формирование термотропной ЖК-фазы. Тем не менее, согласно теории [2], при их растворении в ряде растворителей в некотором концентрационном интервале может образовываться лиотропная ЖК-фаза. Эти теоретические предсказания были впервые подтверждены блестящими работами С. Робинсона [3] при исследовании ряда растворов полипептидов в 50–60-х годах прошлого века, а несколько позже — в исследованиях американских, голландских и советских исследователей на примере ароматических полиамидов, которые заложили основы производства суперпрочных волокон типа «кевлар».

Для получения термотропных ЖК-полимеров было найдено компромиссное решение, заключающееся в соединении и гибких, и жестких (мезогенных) фрагментов в одной макромолекуле (рис. 1, в, г). В зависимости от способа связи этих фрагментов образуются ЖК-полимеры либо линейного строения, когда мезогенные группы, моделирующие структуру низкомолекулярных жидких кристаллов, включены в основную цепь (main-chain LC polymers), либо разветвленного, когда эти группы химически связаны с основной цепью с помощью гибких, обычно алифатических, развязок (спейсеров). Такие ЖК-полимеры называют *гребнеобразными* (comb-shaped или side-chain LC polymers). Впрочем, гибкие развязки нужны и в линейных структурах — они понижают жесткость макромолекул за счет их своеобразного «разбавления», уменьшают температуры плавления полимеров, придавая жестким мезогенным группам достаточно высокую автономию, необхо-

димую для их кооперативного взаимодействия с образованием мезофазы.

Полимеры с мезогенами в основных цепях (рис. 1, в) обычно используются для получения конструкционных материалов, а на основе гребнеобразных ЖК-полимеров (рис. 1, г) изготавливают функциональные материалы. Рассмотрим подходы к синтезу, а также основные особенности и области применения этих полимерных жидких кристаллов.

Путь к успеху

Создать ЖК-полимеры, в которых молекулы низкомолекулярных жидких кристаллов входят в состав боковых ответвлений макромолекул, пытались давно [4] — главным стимулом были значительные успехи в области практического использования низкомолекулярных жидких кристаллов. Казалось весьма привлекательным получить гибридные полимеры, напоминающие кентавров природы, о которых шла речь в части I, но имеющие макромолекулярное строение. Такие полимерные ЖК-кентавры могли бы сочетать уникальные оптические свойства жидких кристаллов со способностью высокомолекулярных соединений к образованию пленок, волокон и покрытий. Однако первые попытки решения этой проблемы «в лоб», путем непосредственного химического присоединения мезогенов к основной цепи, оказались неудачными из-за значительных стерических трудностей и конформационных ограничений, накладываемых основной цепью на упаковку боковых мезогенных групп (рис. 2, а).

Впервые же концепция спейсера, основанная на разделении ролей основных цепей и мезогенных групп с использованием гребнеобразных полимеров (рис. 2, б), была предложена и реализована учеными Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова — автором статьи совместно с Н. А. Платэ, Я. С. Фрейдзоном, Р. В. Тальрозе, С. Г. Костроминым и другими сотрудниками. Специфическое строение гребнеобразных макромолекул, в которых автономный характер поведения боковых алифатических цепей сопутствует их тенденции к упорядочению [4], позволили использовать такие полимеры в качестве самоорганизующихся систем и удобных полимерных матриц для создания ЖК-полимеров гребнеобразного строения.

Патент на способ получения холестеринсодержащих полимеров советские ученые получили в 1976 г. [5], а в 1977-м в большом обзоре [6] детально обосновали концепцию развязки-спейсера, привели сведения о синтезе и свойствах ряда новых синтезированных в МГУ ЖК-полимерах и объяснили причину неудач зарубежных авторов при создании такого рода систем. Однако в английском переводе эта основополагающая статья

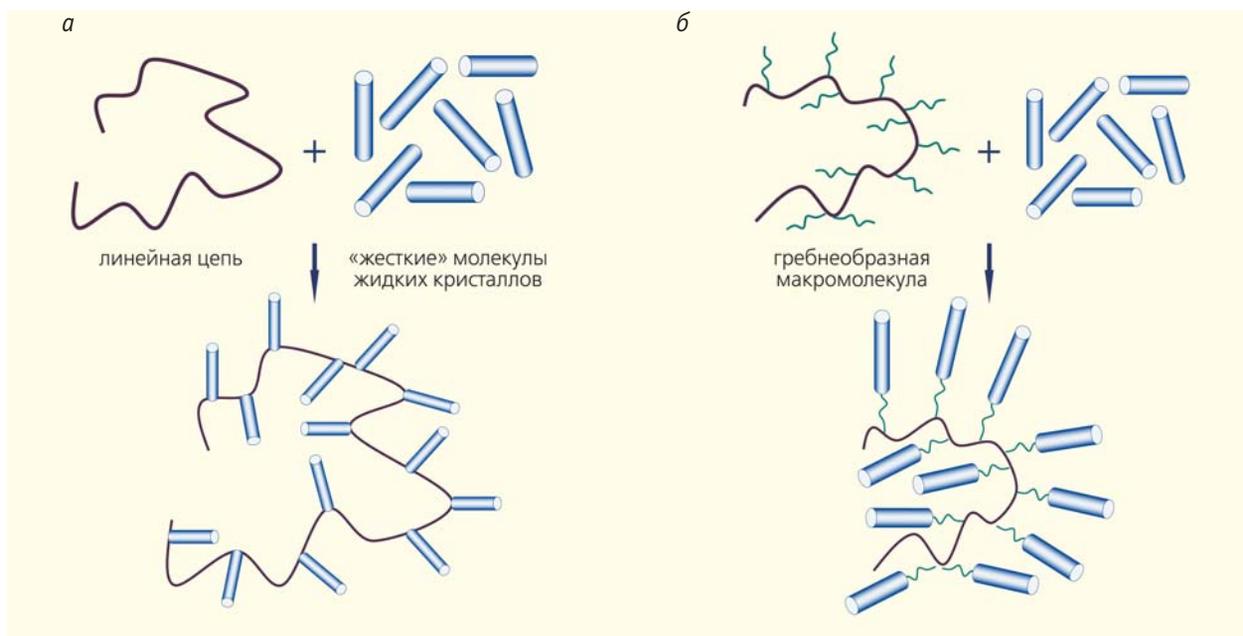


Рис.2. Принцип создания ЖК-полимеров путем соединений гибких макромолекул линейных (а) и гребнеобразных (б) полимеров с жесткими молекулами жидких кристаллов.

была опубликована только спустя год, в 1978 г. В том же году вышла работа немецких исследователей [7], где также рассматривалась концепция спейсера и описывались методы синтеза нескольких гребнеобразных ЖК-полимеров. И вопреки, казалось бы, явному приоритету российских ученых авторы многих последующих зарубежных публикаций ссылаются на упомянутую немецкую статью как на концептуальную работу. К сожалению, такая ситуация характерна для многих русскоязычных статей, которые далеко не всегда доступны иностранным коллегам. Как бы то ни было, важно отметить, что разработанный в указанных работах научный принцип создания термотропных ЖК-полимеров получил дальнейшее подтверждение и развитие в многочисленных зарубежных и отечественных исследованиях и на сегодняшний день является общепринятым [8].

Восьмидесятые и начало девяностых годов прошлого века следует назвать периодом «жидкокристаллического бума». В Советском Союзе и за рубежом получают сотни новых ЖК-полимеров, демонстрирующих необычные оптические свойства, разрабатываются методы управления их структурой и физико-химическими свойствами под действием внешних электрических и магнитных полей. Синтезируются ЖК-полимерные сегнетоэлектрики и холестерики, ЖК-эластомеры, ЖК-дендримеры, ЖК-иономеры и ЖК-композиты, представляющие собой диспергированные жидкие кристаллы в полимерной матрице. Лавинообразно растет число публикаций и обзорных статей, относящихся к синтезу и исследованию ЖК-полимеров, выходят десятки сборников и моно-

графий, среди которых значительную роль играют труды российских ученых [8–10]. За цикл работ под названием «Физическая химия синтетических жидкокристаллических полимеров» группа ученых под руководством Н.А.Платэ была удостоена Государственной премии СССР (1985).

Как же получают эти необыкновенные гибриды, каковы особенности поведения полимерных кентавров и как их можно использовать на практике?

Два в одном

Для получения таких полимеров сначала синтезируют мономеры с мезогенными группами, а затем проводят их последующую гомополимеризацию или сополимеризацию с самыми разнообразными мезогенными или немезогенными мономерами (рис.3,а,б). Если на первом этапе исследований основное внимание уделялось разработке методов синтеза ЖК-гомополимеров (рис.3,а), то в последующие годы внимание ученых сконцентрировалось на синтезе двойных и тройных многофункциональных ЖК-сополимеров (рис.3,б,в). Ключевой структурный элемент таких макромолекул — количественно доминирующие мезогенные группы, определяющие способность полимера к самоорганизации и формированию ЖК-фазы. Каждая из остальных молекулярных группировок (взятая либо в отдельности, либо вместе с другими) придает конечному материалу желаемые функциональные свойства — фотохромные, электрические, хиральные (оптически-активные), ионофорные и др. По существу в основе синтеза та-

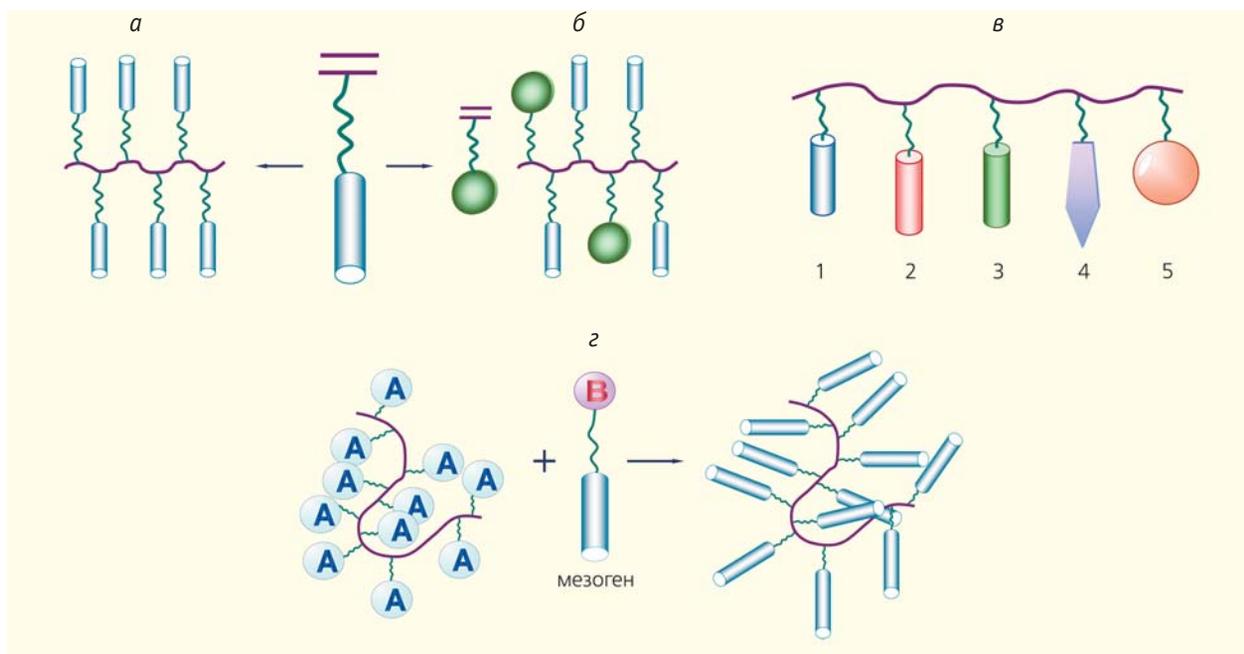
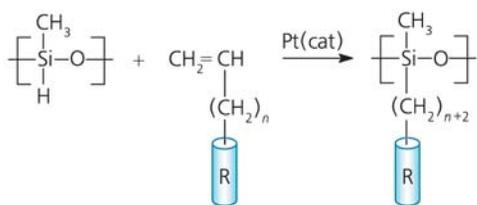


Рис.3. Некоторые методы синтеза гребнеобразных ЖК-полимеров: гомополимеризация мезогенного мономера (а); сополимеризация мезогенных и немезогенных мономеров (б); строение макромолекулы многофункционального полимера, полученного сополимеризацией различных мономеров (в), 1 — мезогенные, 2 — хиральные, 3 — фотохромные, 4 — электроактивные, 5 — реакционноспособные функциональные группы, способные к образованию водородных связей или комплексообразованию; полимераналогичная реакция (г), А и В — функциональные группы.

ких многофункциональных макромолекул лежит типичный метод создания наноматериалов — «снизу-вверх»: из мономерных нанообъектов собираются сложные структурно-организованные полимерные материалы.

Другой метод синтеза гребнеобразных ЖК-полимеров основан на использовании так называемых полимераналогичных реакций, т.е. реакций присоединения мезогенных фрагментов к основной цепи. В этом случае необходимо, чтобы вступающие в реакцию как полимер, так и мезогенные молекулы содержали функциональные группы (А и В), способные к взаимодействию, а длинные алифатические развязки присутствовали в составе хотя бы одной из компонент этой реакции (рис.3,г). Например, для синтеза гребнеобразных ЖК-полисилоксанов широко применяется реакция взаимодействия реакционноспособного полиметилгидридсилоксана с ненасыщенными α-олефинами (реакция гидросилилирования):



где R — мезогенная группа. Использование бифункциональных ненасыщенных мономеров поз-

воляет получать ЖК-полимерные сетки, обладающие свойствами эластомеров (рис.4,а). Кроме вышеуказанных ковалентно-связанных ЖК-полимеров возможно образование водородно- или ионно-связанных ЖК-полимеров, в которых мезогенные группы прикрепляются к основной цепи за счет образования водородных или ионных связей между их концевыми фрагментами и функциональными (или заряженными) группами основной цепи (рис.4,б,в).

Главная особенность ЖК-полимеров определяется их двойственной природой: гибкие основные цепи служат носителями полимерных качеств и определяют возможность получения пле-

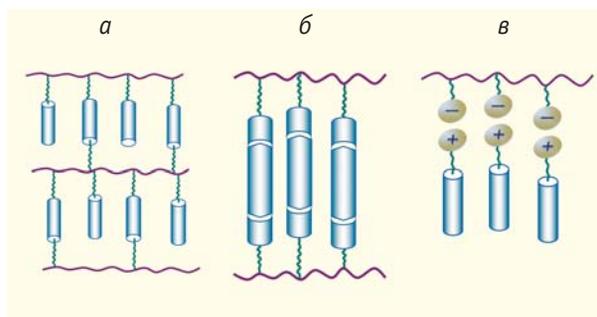


Рис.4. Схемы строения ковалентно-связанных полимерных сеток (а), водородно- (б) и ионно-связанных (в) ЖК-полимеров.

нок, волокон, эластичных материалов и покрытий, а жесткие мезогенные фрагменты выступают носителями мезоморфных свойств. Гибкие цепочки стремятся принять клубкообразную форму (т.е. конформацию статистического клубка), в то время как жесткие мезогены имеют тенденцию к самопроизвольному ориентационному упорядочению. Несмотря на такой, казалось бы, жесткий антагонизм, мезогены в этой борьбе выходят «победителями», результатом чего становится образование термодинамически стабильной ЖК-фазы одного из трех типов, знакомых нам по низкомолекулярным жидким кристаллам (см. часть I), — нематического, смектического или холестерического. Формирующаяся структура, однако, характеризуется значительно более высокой вязкостью и большими временами перестройки по сравнению с кристаллами из части I. Но именно эта, казалось бы, отрицательная черта поликентавров оказывается большим их достоинством.

Как видно из рис.5, ЖК-фаза полимеров образуется в интервале между температурой стеклования T_c (или температурой плавления $T_{пл}$, если полимер кристаллизуется; в стеклах при температурах выше T_c макромолекулы также упорядочиваются) и температурой изотропизации $T_{изотр}$, выше которой полимер теряет свои ЖК-свойства и переходит в изотропный расплав. В этом температурном промежутке мезогенные фрагменты ЖК-полимера самопроизвольно организуются, формируя мезофазу определенного структурного типа (N, Sm или Chol) в соответствии с молекулярным строением ЖК-полимера (рис.6) [10] (см. также часть I).

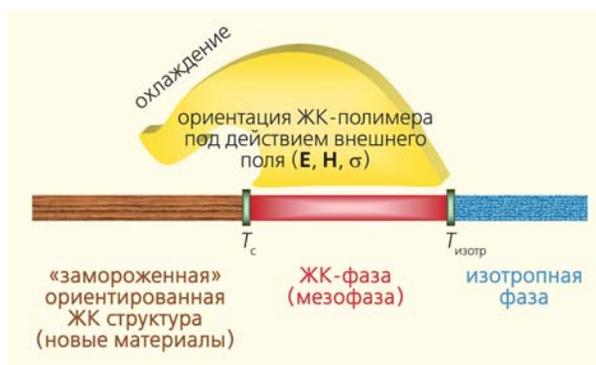


Рис.5. Схема, демонстрирующая возможность получения «замороженной» ЖК-структуры путем охлаждения ЖК-полимера ниже температуры стеклования после воздействия внешнего поля.

В таком состоянии ЖК-полимер легко подвергается воздействию внешнего электрического, магнитного или механического поля, приобретая соответствующую его строению ориентационную супрамолекулярную структуру. Самое интересное, что при быстром охлаждении образца ЖК-полимера ниже T_c заданная внешним полем ориентированная ЖК-структура замораживается (ввиду замедленности всех релаксационных процессов) с сохранением всех свойств, присущих ЖК-фазе. Таким образом, открываются перспективы получения «застеклованной» ЖК-структуры полимера и создания новых материалов с уникальными физико-химическими свойствами. Ниже приведены примеры некоторых многофункциональных ЖК-полимеров.

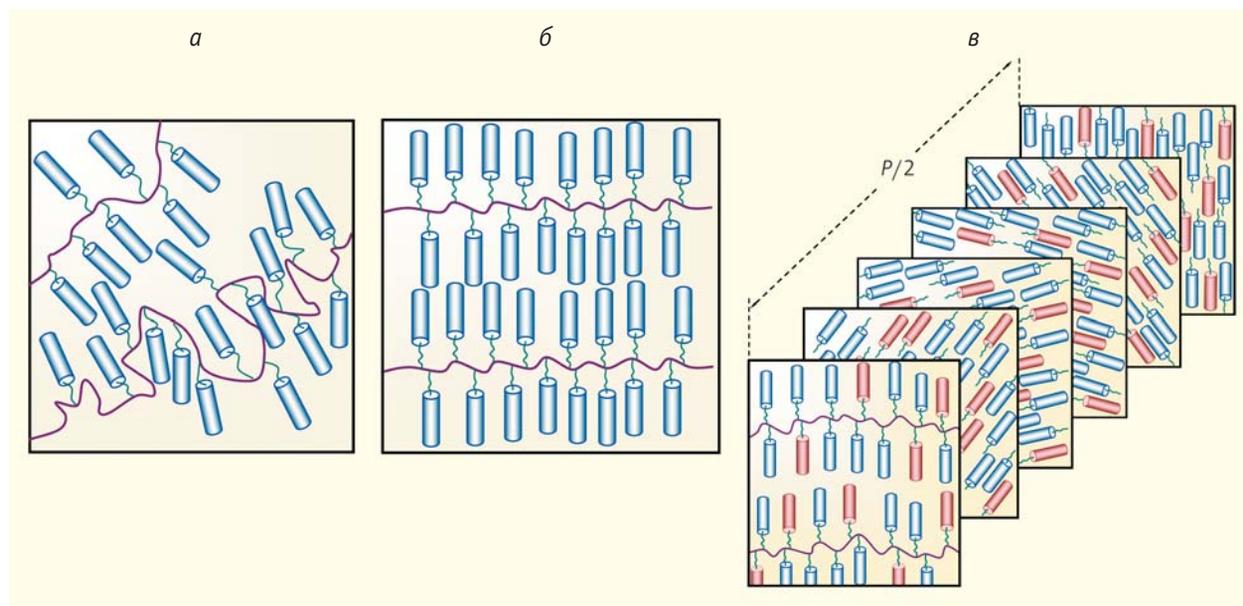


Рис.6. Основные структурные типы мезофаз ЖК-полимеров: нематическая N (а); смектическая Sm (б); и холестерическая Chol (в, хирально нематическая).

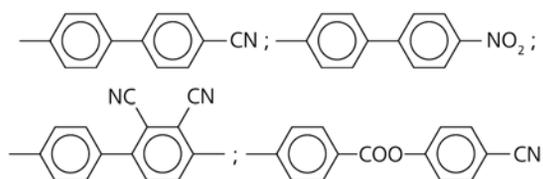
Полимеры работают как...

Оптические элементы

Помещая образец ЖК-полимера между токопроводящими стеклами электрооптической ячейки и прилагая электрическое (или магнитное) поле, можно управлять ориентацией мезогенных групп в ЖК-фазе, а затем, охлаждая такую ячейку, получать высокоанизотропные полимерные пленки. Величина двулучепреломления в них может достигать значений $\Delta n = 0.05-0.25$, что намного выше Δn низкомолекулярных соединений ($\Delta n = 10^{-3}-10^{-2}$). Определяющей величиной здесь оказывается анизотропия диэлектрической проницаемости полимера $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, которая, в свою очередь, зависит от направления дипольного момента мезогенного фрагмента.

Схема ориентации первоначально неориентированного нематического ЖК-полимера при приложении электрического поля для $\Delta \epsilon > 0$ (б) и $\Delta \epsilon < 0$ (в), соответствующих так называемым гомеотропной и планарной ориентациям, показана на рис.7. Подобные прозрачные полимерные пленки по существу могут рассматриваться как одноосные монокристаллы, которые годятся для изготовления тонкопленочных оптических элементов — поляризаторов и фазовых пластин. Варьируя геометрию электродов, удастся создавать интересные варианты полимерных пленок с необычной и даже экзотической комбинацией уча-

стков прозрачных (ориентированных) и непрозрачных (неориентированных) областей. Для получения подобных оптических элементов в основном используют гомополимеры, содержащие мезогенные группы с полярными группами, такими как



и др.

Ячейки памяти

Сополимеры, содержащие мезогенные фрагменты и фотохромные мономерные звенья, под действием света претерпевают обратимые или необратимые превращения, такие как транс-цис(E-Z)-изомеризация, димеризация, циклизация и др. В качестве фотоактивных фрагментов чаще всего используют производные азобензола, циннаматов, кумарина и спиропирана. При облучении поляризованным УФ-светом азобензольные группы ЖК-полимера подвергаются циклическим процессам транс-цис-транс-изомеризации, что приводит к кооперативной ориентации фотохромных и соседних мезогенных групп, которые располагают-

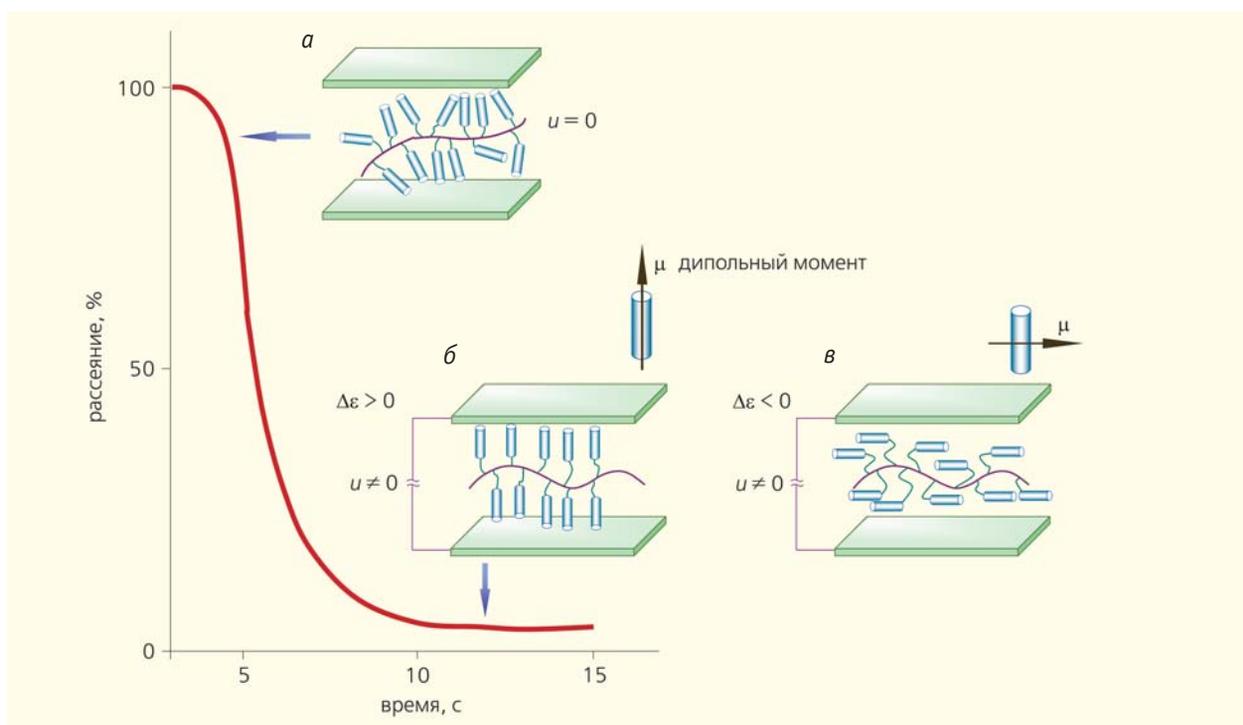


Рис.7. Кинетическая кривая, показывающая уменьшение интенсивности света полимерной неориентированной пленки (а) в скрещенных поляризаторах под действием электрического поля с образованием гомеотропной ($\Delta \epsilon > 0$, б) и планарной ($\Delta \epsilon < 0$, в) ориентации мезогенных групп.

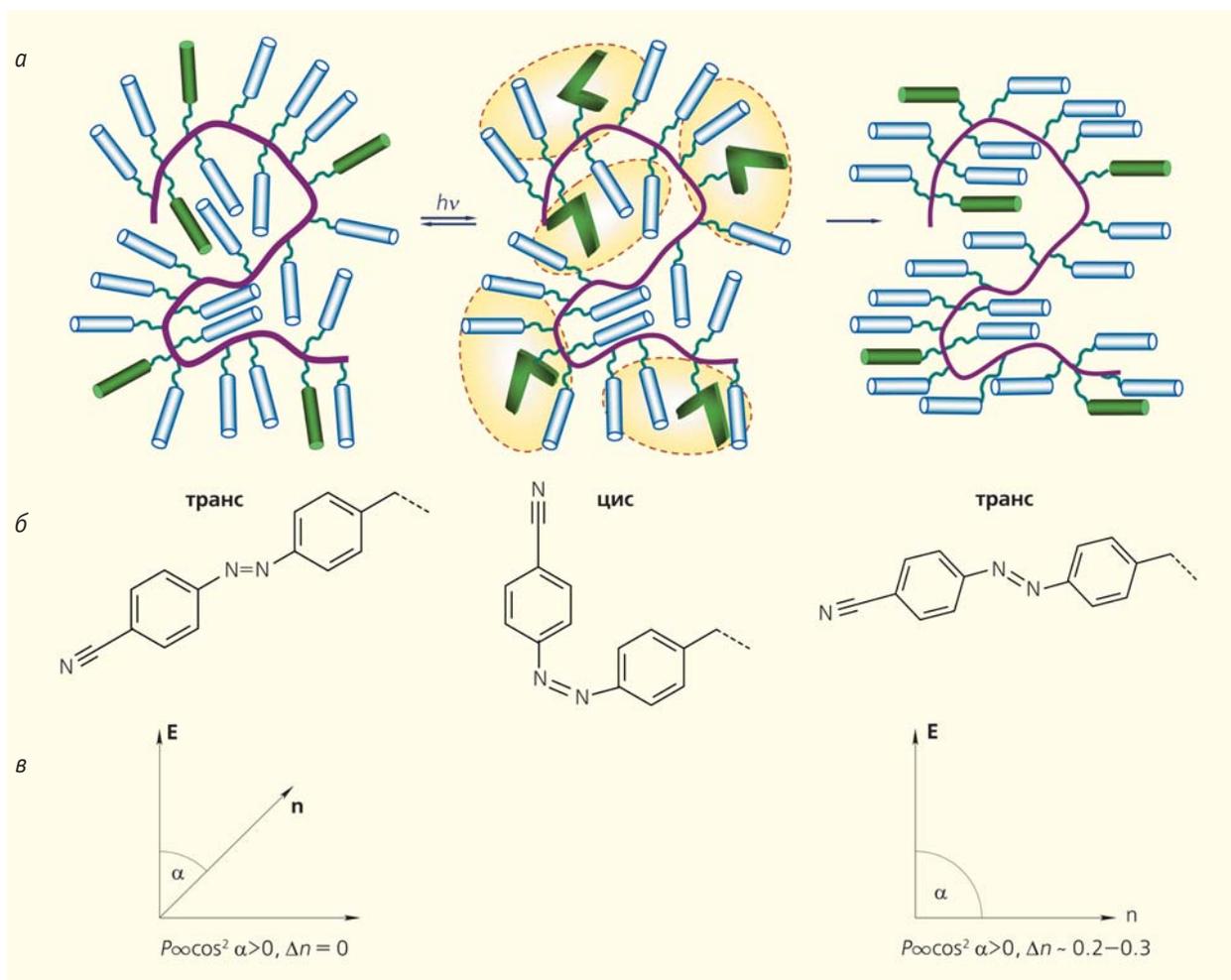


Рис.8. Схема возникновения фотоиндуцированной анизотропии в пленках азобензолсодержащих полимеров приводящей к ориентации фотохромных и мезогенных групп (а); транс-цис-транс-изомеризация азобензольных групп (б); изменения направления директора \mathbf{n} относительно электрического поля световой волны \mathbf{E} в процессе фотоориентации (в).

ся в направлении, перпендикулярном электрическому вектору световой волны (рис.8) [11]. Процесс фотоориентации вызывает наведенное фотоиндуцированное двулучепреломление, $\Delta n_{\text{инд}}$, за счет различия в показателях преломления в необлученных и облученных участках полимерной пленки. Такой процесс представляет собой яркий пример оптической записи информации, причем реверсивной (обратимой), поскольку, меняя направление поляризации «пишущего» луча, записанную информацию можно стереть. Более того, различие в значениях показателей преломления исходных и облученных образцов уловить невостребованным глазом нельзя, т.е. запись информации будет скрытой (латентной), легко считываемой в поляризованном свете (при использовании поляроидов). Отличительная особенность азобензолсодержащих ЖК-полимеров — возможность плавного регулирования значений $\Delta n_{\text{инд}}$, что позволяет реализовать всю шкалу интенсивности света записанных изображений. Важно отметить

высокое разрешение, достигаемое этим методом, — 800–100 линий/мм — и высокую плотность записанной информации (более 10^9 бит/см²). Такие полимерные пленки могут использоваться в качестве материалов для долговременного хранения информации, в разнообразных системах с оптической памятью (дисках, голограммах, смарт-картах), в том числе для архивной записи (микрокартография, микрофиши).

Поляризаторы

Полимеры из макромолекул, несущих мезогенные и хиральные оптически-активные группы, формируют хиральные нематики со спиральной надмолекулярной структурой, которая вообще-то свойственна холестерической мезофазе (см. рис.5,в) [12]. Именно спиральная структурная организация холестериков определяет уникальные оптические свойства соответствующих полимерных пленок. Они эффективно вращают плоскость поляризации света (удельный коэффициент достигает

$\sim 10^3\text{--}10^4$ град/мм, что в сотни раз превышает оптическую активность, обусловленную только молекулярной хиральностью) и, кроме того, селективно отражают свет — в определенном интервале длин волн с максимальным отражением при $\lambda_{\text{макс}}$. При нормальном падении света на планарно ориентированный образец ЖК-полимера, когда все мезогенные группы располагаются вдоль поверхности пленки и перпендикулярно оси спиральной структуры, выполняется простое соотношение $\lambda_{\text{макс}} = n \cdot P$, где P — шаг спирали (см. рис.5,в). Чем больше концентрация хиральных звеньев в сополимере, тем сильнее закручена спираль в сополимере и тем меньше P . Таким образом, величина шага спирали (от 200 до 7000 нм) при обычных значениях $n \sim 1.5$ задает длину волны селективного отражения света из УФ-, видимого или ИК-спектрального диапазона, позволяя получать спектрально-анализируемые циркулярные поляризаторы и отражатели для требуемых частот. Один из важных плюсов при практическом использовании таких полимеров — возможность получения многослойных тонкопленочных материалов.

Даже три в одном!

Что получится, если мы соединим все три рассмотренные группировки — мезогенные, фотохромные и хиральные — в одной макромолекуле? Будут ли такие ЖК-полимеры проявлять качества, присущие каждой из них? Напомним, что в греческой мифологии тройное объединение несовместимых, казалось бы, качеств приписывалось химерам — чудовищам с головой и шеей льва, туловищем козы и хвостом в виде змеи (рис.9).

Полимерные химеры нам удалось «родить» путем сополимеризации мономеров, содержащих мезогенные, хиральные и фотохромные группы,

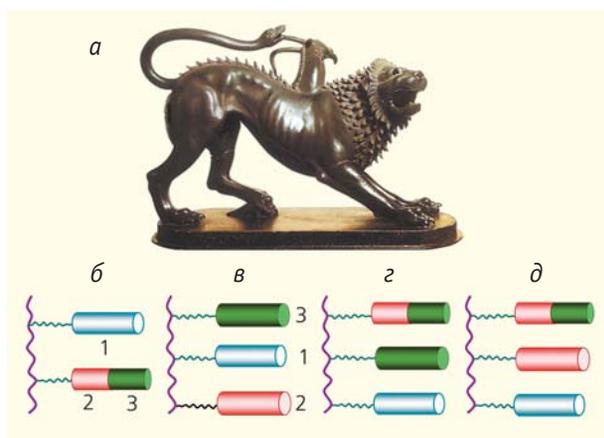


Рис.9. Мифологическое изображение химеры (а) и схемы «химерных» макромолекул (б—д), содержащих мезогенные (1), хиральные (2) и фотохромные (3) группы в различных сочетаниях.

что при их определенном соотношении обеспечивает формирование хиральной нематической мезофазы, обладающей фотохромными свойствами. Возможные варианты сочетания этих групп изображены на рис.9 (б—д) [13]. Все представленные здесь комбинации мезогенных, фотохромных и хиральных групп — прообразы уникальных светоправляемых материалов, локально меняющих свои оптические свойства (двойное лучепреломление, прозрачность, цветовые характеристики) под действием света.

Принцип регулирования спиральной структуры холестерического ЖК-полимера, содержащего мезогенный (обеспечивающий образование ЖК-фазы) и комбинированный хирально-фотохромный фрагмент, продемонстрирован на рис.10,а,б. Облучение полимерной пленки (например, УФ-светом) вызывает фотохимическую E-Z-изомеризацию фотохромных групп (например, азобензольных), которые, будучи связанными с хиральными фрагментами, меняют не только конфигурацию, но и форму мезогенных групп. Понижается ее анизотропия, в результате чего «закручивающая сила» уменьшается. А это, в свою очередь, ведет к раскручиванию холестерической спирали ($P_2 > P_1$) (рис.10,в) и сдвигу пика селективного отражения света в длинноволновую область спектра (рис.10,г) [14]. При облучении хирально-фотохромных пленок через специальный шаблон спираль в локально облученных местах раскручивается, что позволяет записывать цветное изображение на цветном фоне (красные полосы на зеленом фоне) (рис.10,з). Подбирая соответствующие фотохромные и хиральные группы, можно сделать такую запись обратимой и необратимой — налицо перспективы получения фотоактивных светоправляемых полимерных пленок для записи, хранения и отображения информации.

Более сложные системы могут содержать два различных фотохромных фрагмента в одной макромолекуле, что позволяет индуцировать их раздельную изомеризацию при различной длине волны светового облучения. Тройные сополимеры с «двойным фотохромизмом» характеризуются разным откликом на воздействие света; эти пленки тоже могут использоваться как для обратимой, так и необратимой записи оптической информации.

Существенное внимание в последнее время уделяется также созданию светоправляемых ЖК-полимерных сеток и эластомеров, меняющих под действием света свои геометрические размеры, что необходимо для конструирования фотомеханических актюаторов и механо-химических машин [15]. Введение в состав макромолекул ЖК-полимеров ионофорных групп (типа краунэфиров) (рис.3,в), способных к комплексообразованию с ионами металлов, интересно с точки зрения получения металлосодержащих ЖК-полимеров, а также светоправляемых сенсорных устройств [16].

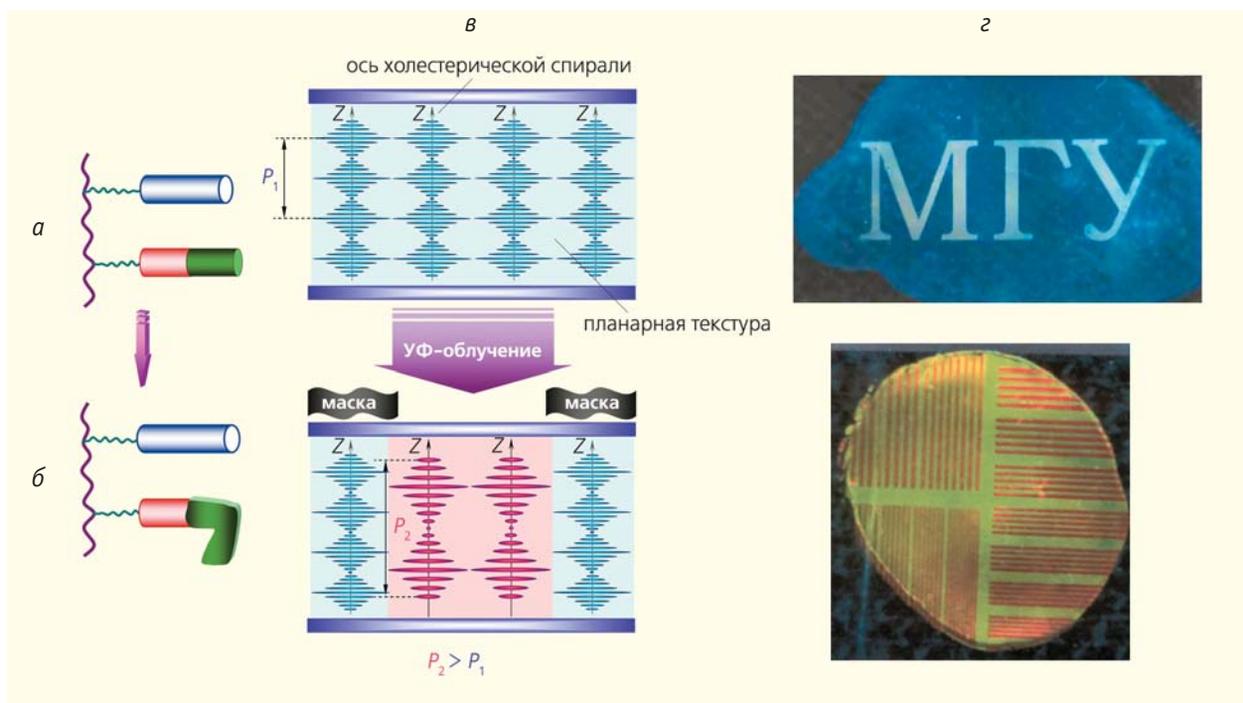
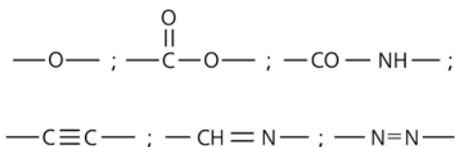


Рис.10. Схематическое изображение макромолекулы ЖК-сополимера до (а) и после облучения УФ-светом (б); принцип записи информации на планарно-ориентированной пленке ЖК-полимера, демонстрирующий раскрутку спирали в облученных областях ($P_2 > P_1$; в); микрофотографии записанной тест-решетки и буквенных символов (z).

Если обойтись без гребней

Под конец скажем несколько слов и о линейных ЖК-полимерах (с мезогенными группами в основной цепи); к ним относятся жесткоцепные и полужесткоцепные полимеры, макромолекулы которых схематически изображены на рис.2,б,в. Главными структурными элементами последних служат бензольные, нафталиновые, а также гетероциклические фрагменты, химически соединенные друг с другом с помощью таких групп, как



и др. Эти не поддающиеся переработке полимеры — кристаллические соединения, гипотетические температуры плавления которых, большие 450°C , лежат выше их температур химического разложения. Проблема дизайна термотропных линейных ЖК-полимеров заключается в том, как нарушить их регулярное строение — например путем введения в состав их макромолекул гибких метиленовых развязок (спейсеров, рис.11,а). Этот метод впервые предложили и успешно использовали для синтеза полиалканоатов итальянские ученые Ровелло и Сиригу.

Другие способы основаны на комбинации макромолекул ЖК-полимеров, состоящих из мезогенных фрагментов разной геометрической формы (рис.11,б), введении в состав мезогенных фрагментов боковых заместителей (рис.11,в), помещении между жесткими мезогенами «шарнирных» групп в виде атомов кислорода или серы (рис.11,з). И наконец, возможно включение в цепь

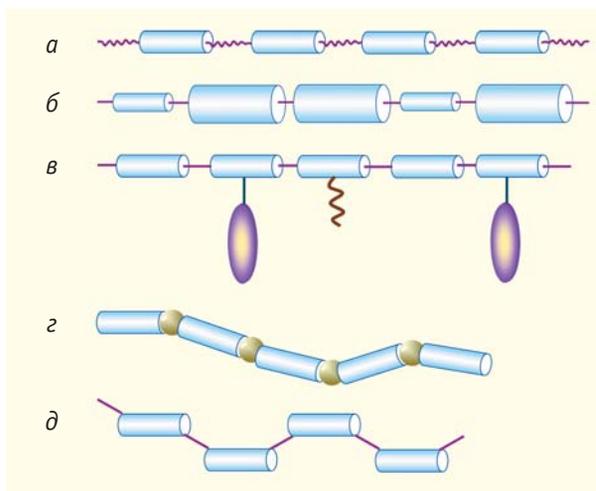
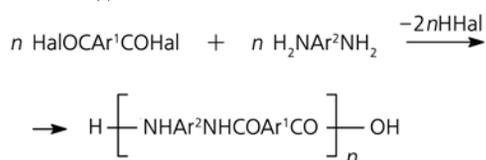


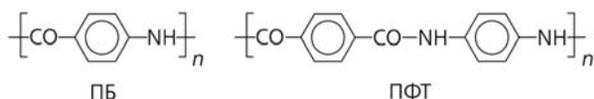
Рис.11. Общие подходы понижения жесткости макромолекул линейных жесткоцепных полимеров с целью получения ЖК-полимеров.

нелинейных ароматических фрагментов с орто- или мета-заместителями, нарушающими коллинеарный характер полимерной цепочки (рис.11,д), который обеспечивает ее жесткость. Все типы полимеров, представленные на рис.11, получают реакциями поликонденсации и сополиконденсации.

Пик активности в исследованиях по синтезу жесткоцепных полимеров на основе ароматических полиамидов пришелся на 60–70-е годы прошлого века и привел к созданию нового поколения суперпрочных волокон, известных под торговой маркой «кевлар». Обычно эти полимеры получают реакцией поликонденсации хлорандридов ароматических двухосновных кислот и ароматических диаминов:



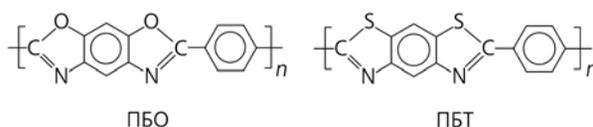
Фирма «Дюпон» в начале 70-х годов начала производство арамидных волокон на основе двух полимеров – поли(пара-бензамида) (ПБ) и поли-пара(фенилентерефталъаида) (ПФТ).



Из-за очень высоких температур плавления эти полимеры образуют только лиотропные жидкие кристаллы в растворах достаточно агрессивных органических растворителей (серной кислоты, диметилацетамида и др.) при концентрации полимера ~10–20 вес%. В лиотропной анизотропной фазе достигается значительно более совершенная упаковка макромолекул по сравнению с изотропным раствором – за счет формирования в мезофазе упорядоченных областей, характеризующихся параллельной агрегацией макромолекул. В этом заключается основной принцип создания суперпрочных волокон на основе ЖК-полимеров. Волокна, полученные из таких предварительно упорядоченных растворов, имеют намного лучшие прочностные характеристики по сравнению с волокнами, полученными из изо-

тропных растворов. Прочность таких волокон в 2–2.5 раза, а модуль упругости в 10–20 раз выше, чем у самых прочных нитей из алифатических полиамидов типа нейлона. С учетом низкого удельного веса по удельной прочности они в 2–4 раза превосходят стальные и стеклянные волокна. Чуть позже, чем на фирме «Дюпон», арамидные волокна на основе сополиамидов были получены в Голландии (волокна «тварон», фирма «Акзо Нобель») и в Советском Союзе (волокна «терлон» и «внивлон», НПО «Химволокно»). Некоторые физико-механические характеристики этих волокон представлены в таблице [17].

Еще более высокие механические параметры имеют жесткоцепные полимеры, содержащие в составе макромолекул гетероциклические фрагменты. Так, например, волокна на основе поли(пара-фенилен бензобисоксазола) (ПБО) и поли(пара-фенилен бензобистиазола) (ПБТ) характеризуются модулем упругости, в 2–2.5 раза превышающим таковой волокна «кевлар-49» (табл.).



Разрывная прочность волокна ПБТ может достигать 4.2 ГПа (при сохранении всех высоких механических характеристик до 370°C!).

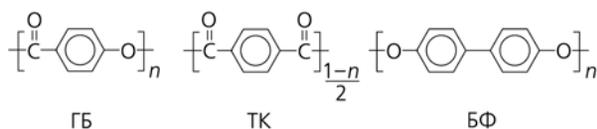
Значительные успехи в области создания и, главное, в практическом применении лиотропных ЖК-систем для получения высокопрочных волокон заставили искать их термотропные аналоги, чтобы совсем отказаться от использования растворителей. Это дало бы возможность получать высокопрочные материалы не только в виде волокон, но и в виде так называемых самоармирующихся пластиков. За счет продавливания уже не растворов, а анизотропных расплавов через фильеры (калиброванные отверстия) литьевых машин образуются фибриллярные (волокнистые) структуры, выполняющие роль армирующих материалов (причем здесь и матрица, и армирующий материал одинаковы по составу). Чтобы снизить высокие температуры плавления (с целью облегчения их переработки), чаще всего используют сополимеры со звеньями-нарушителями

Таблица

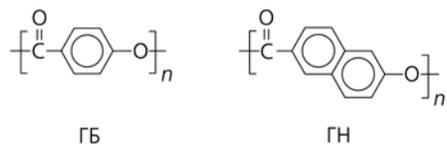
Некоторые физико-механические характеристики суперпрочных арамидных волокон, полученных из лиотропных ЖК-полимеров

Свойства	Кевлар-49 (США)	Тварон (Голландия)	Терлон (СССР)
Прочность при разрыве, сН/текс	254	190	250–260
Модуль упругости, ГПа	130	125	140–150
Удлинение при разрыве, %	2.8	2.7–3.7	2.0–4.0
Плотность, кг/см ²	1450	1450	–

в макромолекулах, уменьшающие их жесткость (рис.11,з). Одним из примеров может служить тройной сополимер — полиэфир, содержащий приблизительно равные количества звеньев парагидроксibenзойной кислоты (ГБ), терефталевой кислоты (ТК) и симметричного бифенола (БФ)



Этот сополимер с достаточно высокой температурой плавления (380°C) выпускается фирмой «Дартко» (США) под торговой маркой «ксидар». Другой термотропный бинарный ЖК-сополимер — «Вектра» — состоит из звеньев гидроксibenзойной (ГБ) и гидроксинафталиновой (ГН) кислот



Представленные здесь ЖК-полиэфиры (и не только они), называемые суперпластиками, которые получают экструзией из расплавов, имеют очень высокие значения как модуля упругости (60–70 ГПа), так и разрывной прочности (до 700 МПа) при очень небольших величинах разрывного удлинения (1.5–2%). Еще одна важная особенность ЖК-полиэфиров — низкие значения ко-

эффициента термического расширения ($\alpha \leq 1 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹), сопоставимые с величиной α для неорганического стекла ($5 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹) и значительно меньшие, чем у обычных, не жидкокристаллических, полимеров ($1 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹).

Высокие механические характеристики, термостойкость, удобство переработки обеспечивают широкое практическое использование ЖК-полимеров в виде конструкционных и армирующих материалов в электронной и радиотехнической промышленности, автомобильной и авиационной индустрии, космической технике, ракетостроении, при создании защитных пуленепробиваемых материалов (бронезилеты).

* * *

В представленных двух частях мы кратко рассмотрели эволюцию научных исследований и представлений об удивительных кентаврах природы со времени появления первых публикаций о жидких кристаллах и ЖК-полимерах. Эти работы, начавшиеся более 100 лет назад, привели к открытию нового — жидкокристаллического — состояния вещества, удивительным образом сочетающего свойства анизотропного кристалла и изотропной жидкости, и сыграли революционную роль в развитии новых теоретических представлений о строении твердого тела. Блестящим практическим «выходом» новой теории стала разработка электроуправляемых жидкокристаллических индикаторов — основы ЖК-дисплеев, без которых сегодня трудно представить себе нашу по-

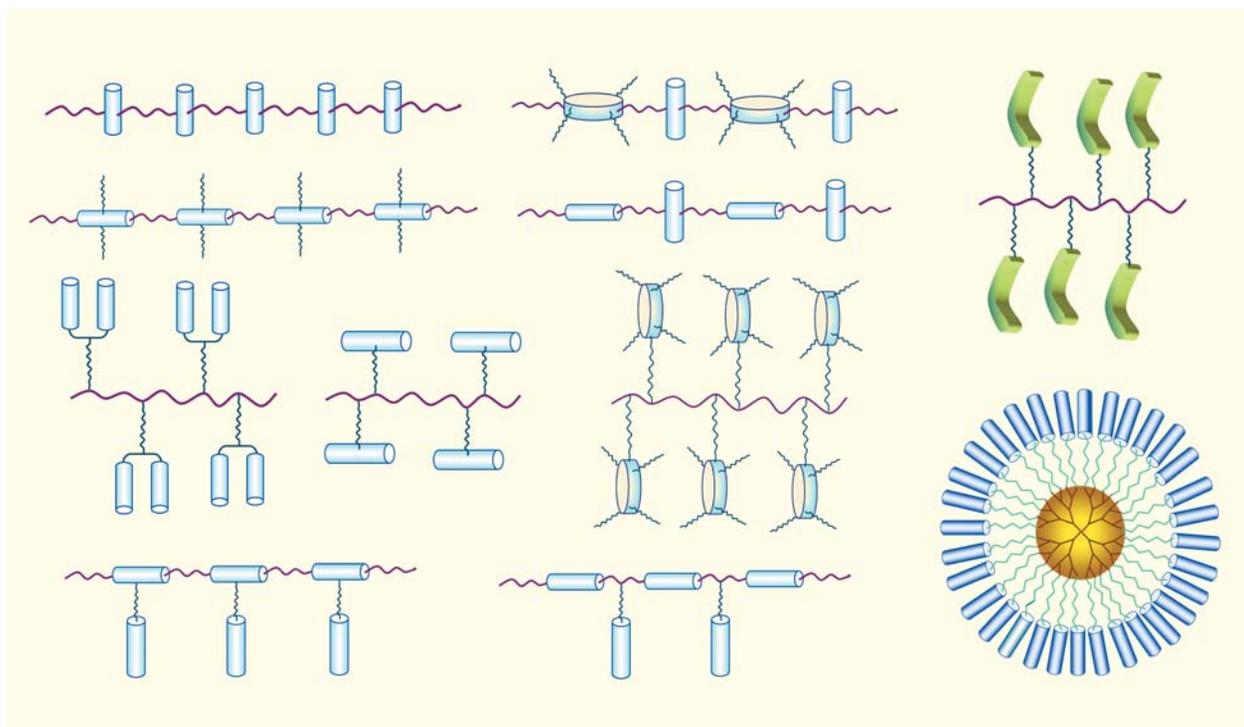


Рис.12. Молекулярная архитектура некоторых ЖК-полимеров с мезогенными группами.

вседневную жизнь. Следующий этап — создание полимерных кентавров, объединяющих уникальные свойства полимеров и жидких кристаллов — потребовал для внедрения в практику почти вдвое меньше времени. Здесь мы упомянули лишь малую долю уже накопленного материала, относящегося к ЖК-полимерам. Сейчас происходит бурное развитие исследований в области наноструктурированных функциональных и конструктивных материалов с управляемыми свойствами. И в этом отношении многофункциональные гребнеобразные, лиотропные и термотропные линейные ЖК-полимеры дают яркий пример саморганизованных «умных» материалов.

На рис.12 показаны некоторые из уже синтезированных макромолекул ЖК-полимеров с различными мезогенными группами. Мы рассмотрели физико-механические свойства только части из них, да и молекулярное строение далеко не ограничивается приведенными здесь примерами. В дополнение к веществам с сочетанием разнообразных мезогенных групп в составе основных и боковых цепей появился новый тип ЖК-соединений дендритного строения, так называемые ЖК-дендримеры, молекулярное строение которых представлено последней формулой на рис.12. Молекулярный дизайн полимерных кентавров продолжается. ■

Литература

1. Шибяев В.П. Жидкокристаллические полимеры // Современное естествознание: Энциклопедия. Т.6. М., 2000. С.152—159.
2. Flory P.J. Phase Equilibria in solutions of rod-like particles // Proc.Royal Soc. 1956. Ser. A. V.234. №1. P.73—79.
3. Robinson C. Liquid-crystalline structures in polypeptide solutions // Tetrahedron. 1961. V.13. №2. P.219—234.
4. Платэ Н.А., Шибяев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. (Расширенная английская версия книги: Plate N., Shibaev V. Comb-shaped polymers and liquid crystals. N.Y., 1987.)
5. Шибяев В.П., Фрейдзон Я.С., Платэ Н.А. Авт. свидетельство СССР №525709, 1975 «Способ получения полимеров» // Открытия. 1976. №31.
6. Шибяев В.П., Платэ Н.А. Жидкокристаллические полимеры // Высокомолек. соедин. Сер. А. 1977. Т.19. №5. С.923—972.
7. Finkelmann H., Ringsdorf H., Wensdorff J. Model considerations and examples of enantiotropic liquid crystalline polymers // Makromol. Chem. 1978. V.179. №1. P.273—276.
8. Шибяев В.П. Жидкокристаллические полимеры – прошлое, настоящее и будущее // Высокомолек. соедин. 2009. Т.51. №11. С.1863—1929.
9. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А.Платэ. М., 1988.
10. Shibaev V.P., Plate N.A. Thermotropic liquid crystalline polymers with mesogenic side groups // Advances in Pol. Science. 1984. V.60/61. P.173—252.
11. Shibaev V., Kostromin S., Ivanov S. Comb-shaped polymer with mesogenic side groups as electro- and photooptical active media // Polymers as electrooptical and photooptical active media. Chapter 2 / Ed. V.Shibaev. Berlin; Heidelberg; N.Y., 1996. P.37—110.
12. Шибяев В.П. Жидкие кристаллы: холестерики // Химия и жизнь. 2008. №7. С.26—31.
13. Shibaev V.P., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I. Photoactive liquid crystalline polymer systems with light-controllable structure and optical properties // Progress in Polymer Science. 2003. V.28. №5. P.729—836.
14. Бобровский А.И., Бойко Н.И., Шибяев В.П. Новые фоточувствительные хиральные ЖК сополимеры // Высокомолек.соедин. Серия А. 1998. Т.40. №3. С.410—418.
15. Cross-linked liquid crystalline systems: from rigid polymer networks to elastomers / Ed. D.Broer, G.Crawford, S.Zumer. CRC Press, Boca Raton, FL, 2011.
16. Рябчун А.В., Бобровский А.Ю., Шибяев В.П. и др. Флуоресцентные и фотооптические свойства водородно-связанных полимерных жидкокристаллических композитов на основе производных стильбазола и краун-эфиров // Высокомолек. соедин. Сер. А. 2011. Т.53. №8. С.623—632.
17. Mechanical and thermophysical properties of polymer liquid crystals / Ed. W.Brostow. L., 1998.