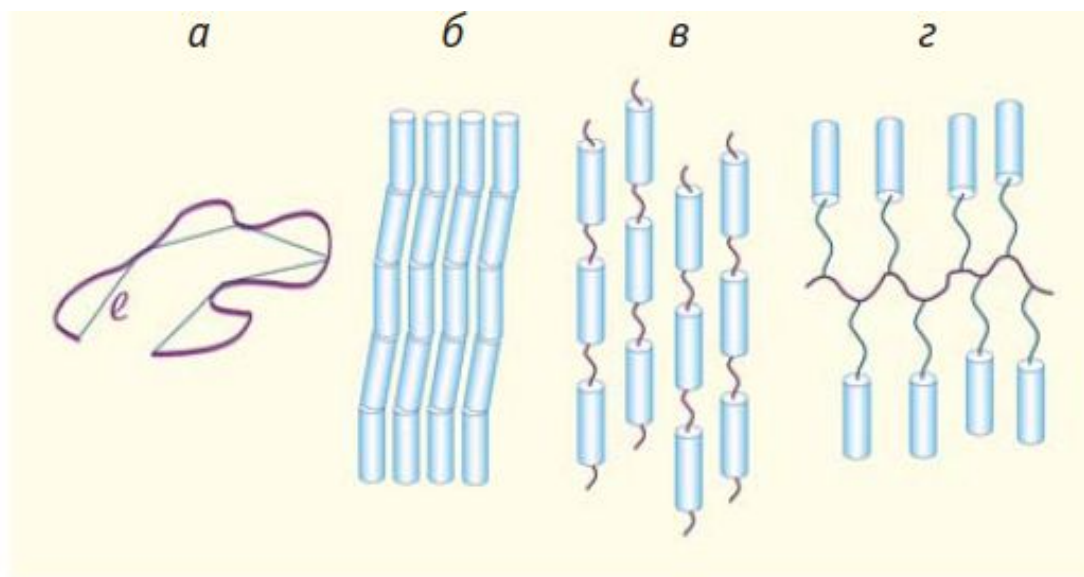


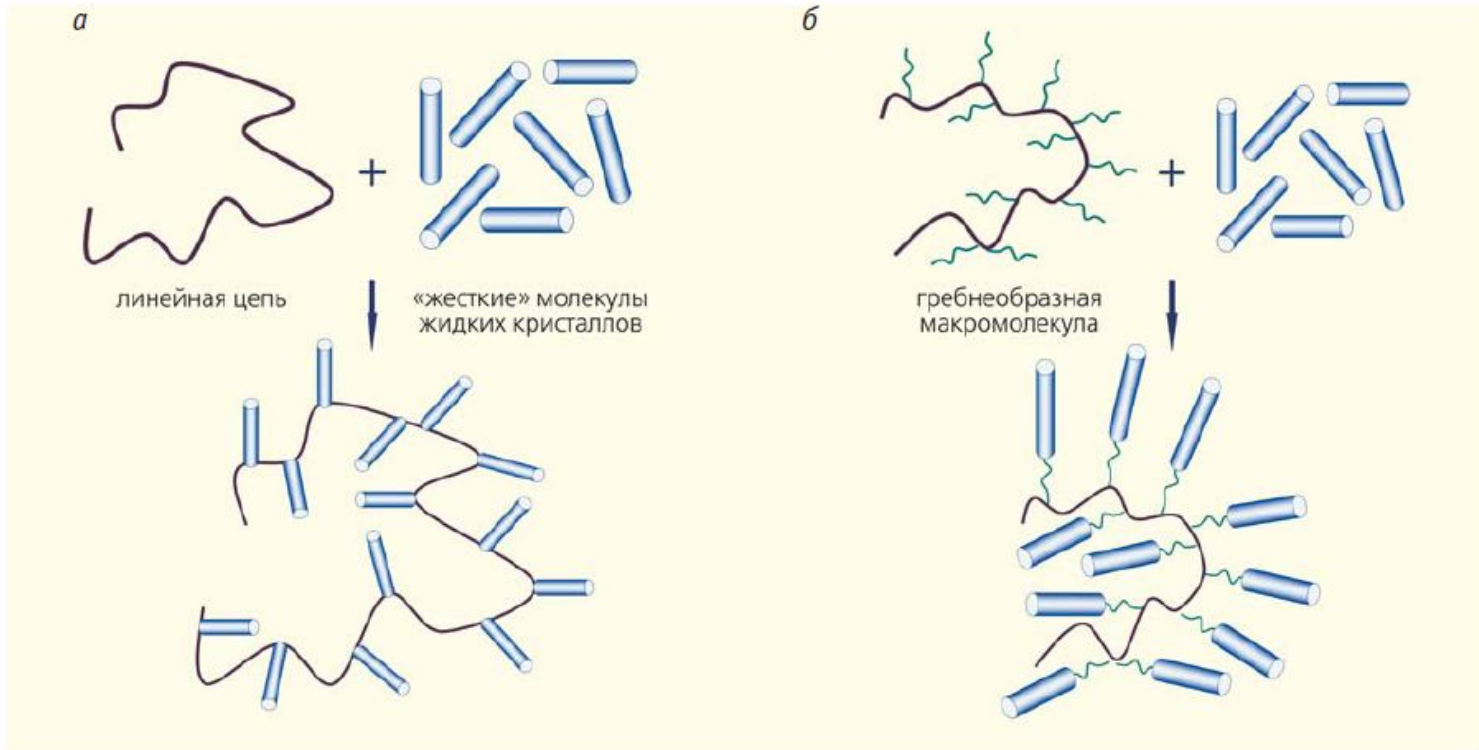
ЛЕКЦИЯ 10.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Гибкоцепные (а), жесткоцепные (б), полимеры ЖК-типа с мезогенными звеньями в основной (в) и боковой (г) цепи



Принцип создания ЖК полимеров из макромолекул гибких и гребнеобразных полимеров



Методы синтеза ЖК-полимеров полимеризацией и прививкой

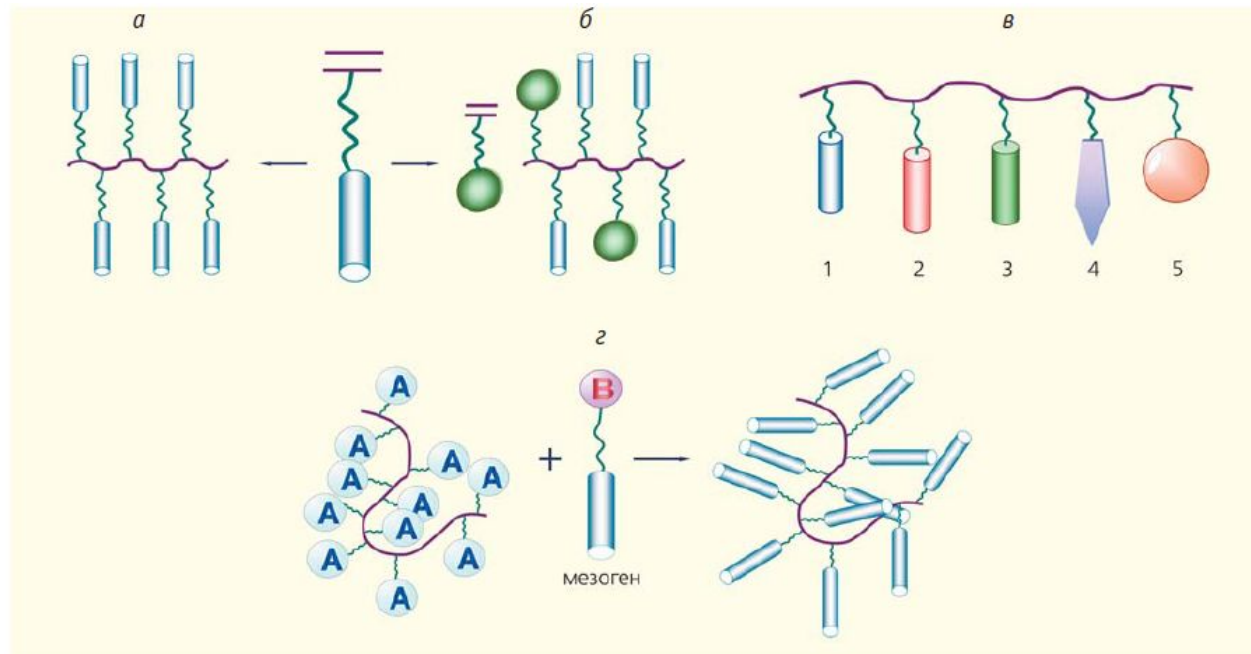
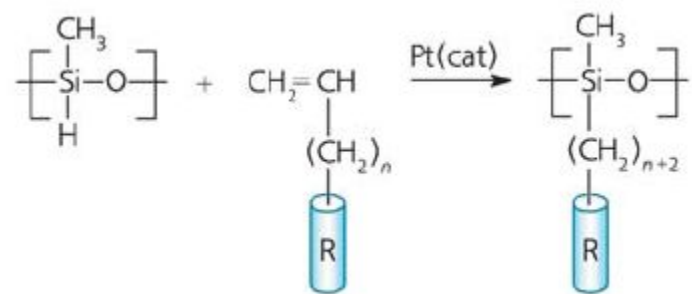


Рис.3. Некоторые методы синтеза гребнеобразных ЖК-полимеров: гомополимеризация мезогенного мономера (а); сополимеризация мезогенных и немезогенных мономеров (б); строение макромолекулы многофункционального полимера, полученного сополимеризацией различных мономеров (в), 1 — мезогенные, 2 — хиральные,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

Полисилоксаны с ЖК-свойствами



Полимерные сетки с ЖК-элементами, связанные ковалкентными, водородными и ионными связями

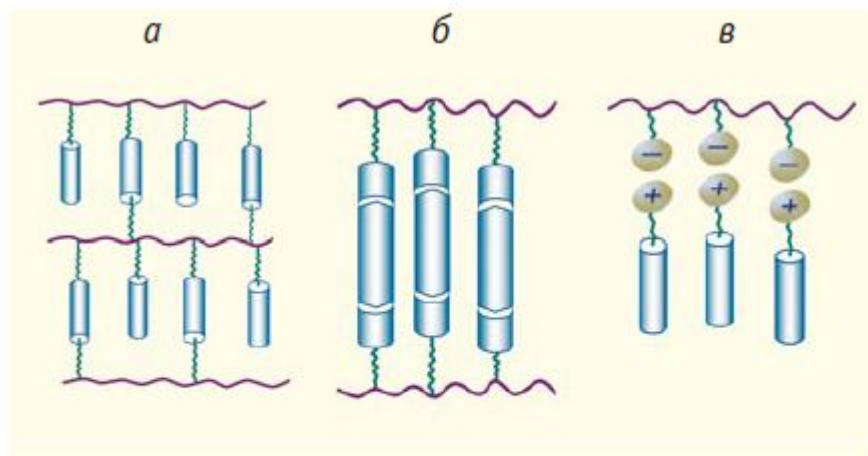
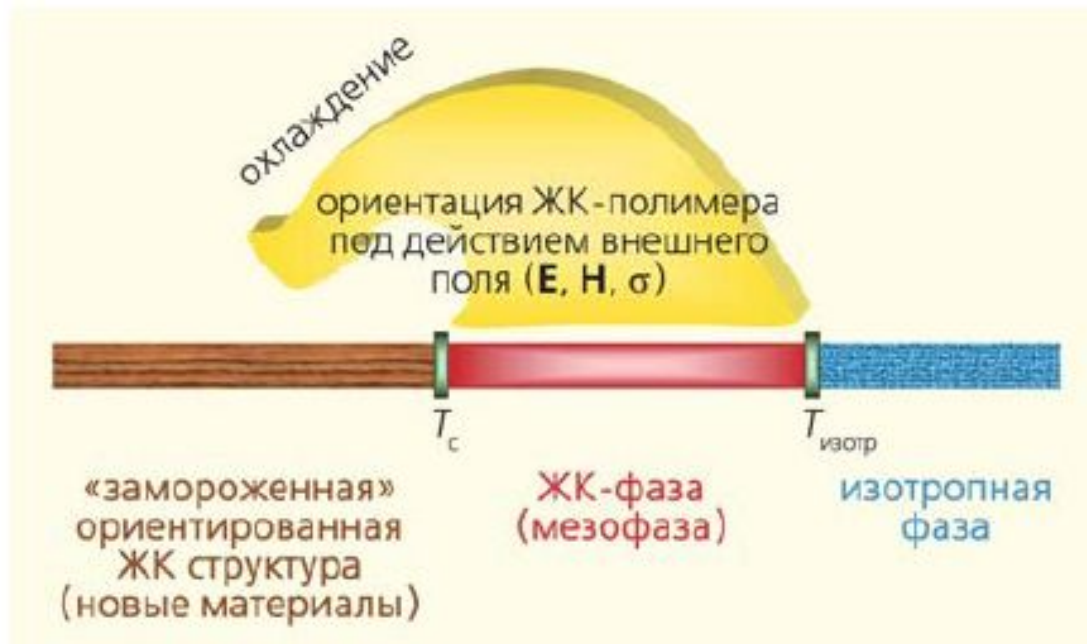


Рис.4. Схемы строения ковалкентно-связанных полимерных сеток (а), водородно- (б) и ионно-связанных (в) ЖК-полимеров.

Получение упорядоченной структуры при охлаждении ориентированной мезофазы



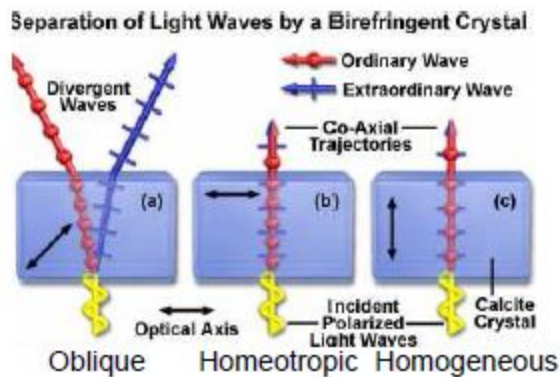
Методы исследования ЖК-полимеров

- Поляризационная микроскопия
- Дифференциальная сканирующая калориметрия
- Дифференциальный термический анализ
- Широкоуголовая рентгеновская дифракция
- ИК-спектроскопия
- ЯМР
- Малоугловое рентгеновское рассеяние
- Изучение совместимости

Поляризационная микроскопия: ортоскопический и коноскопический вариант

Polarizing Optical Microscopy (POM)

- Orthoscopic observation
- Conoscopic observation



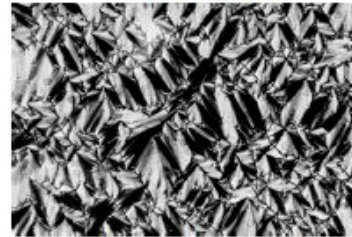
Поляризационная микроскопия :

Цвет, текстура,
температура фазовых переходов,
дефекты.

Polarizing Optical Microscopy (POM)

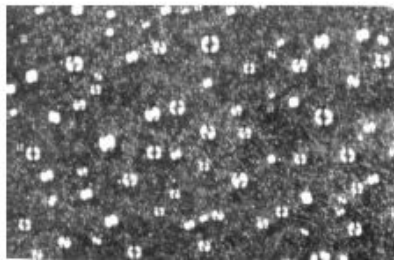
- Orthoscopic observation
 - Polarization colors, defects, orientation texture
 - Birefringence
 - Temperature of phase transition
 - Defects characteristic of mesophase
 - Complicated by high polymer viscosity

Smectic A

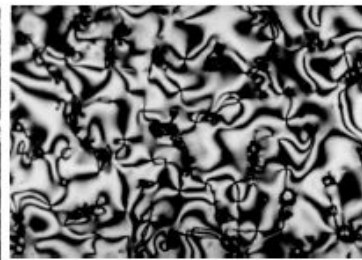


Focal-conic Fan Texture

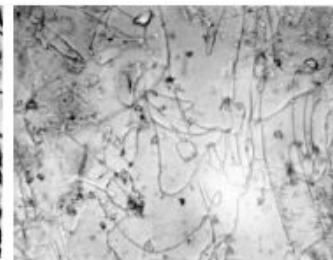
Nematic



Nematic Droplets



Schlieren Texture

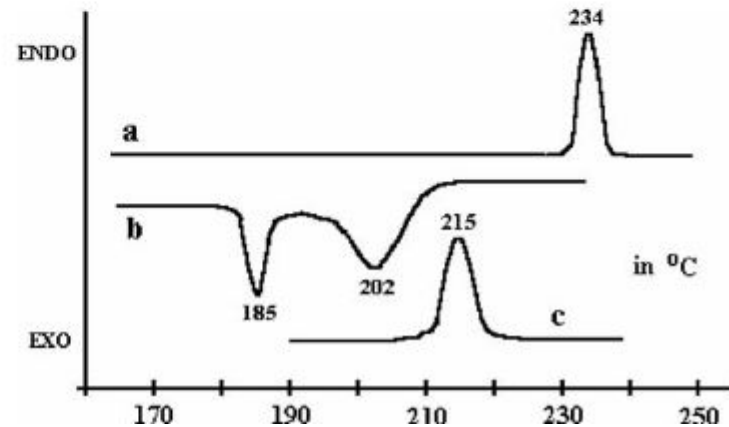
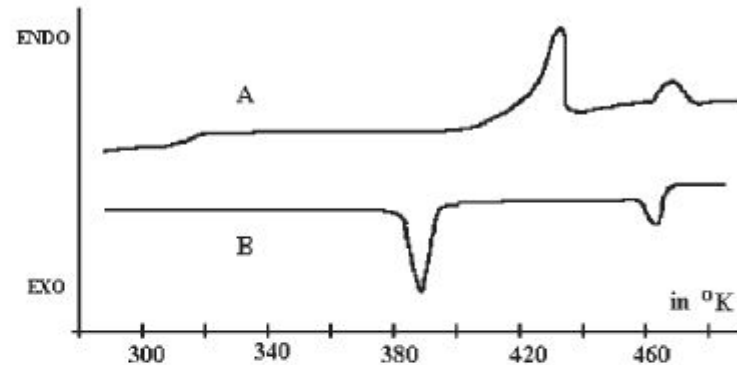


Threaded Texture

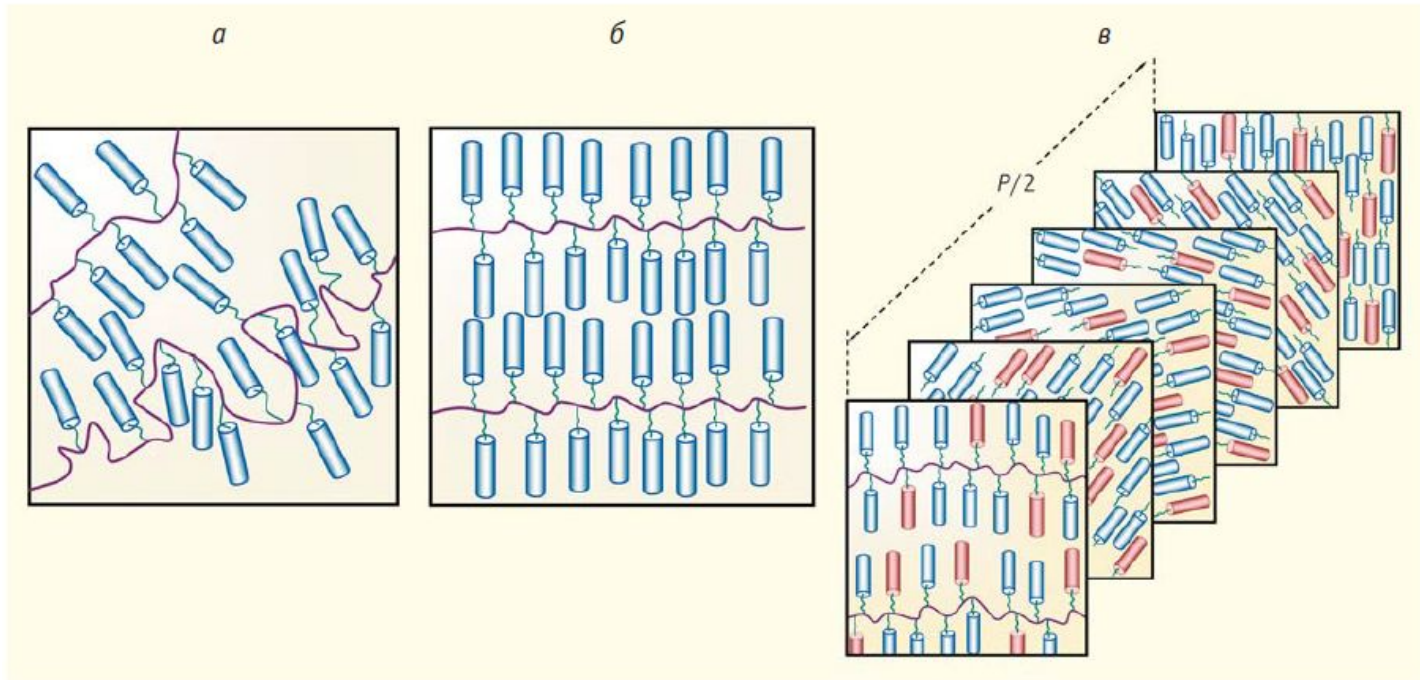
DSC and DTA

- DTA – Constant heat flow
- DSC – Constant ΔT
 - Finds temperature and heat of phase transitions
 - Does not identify transition type

- Monotropic - LCs form in cooling process
- Enantiotropic LCs form in both heating and cooling processes



Структурные типы мезофаз: нематический (а), смектический (б), холестерический (хирально нематический) (в)

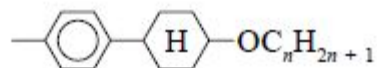
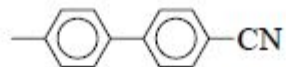
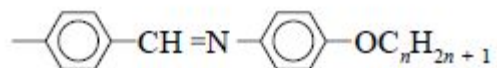
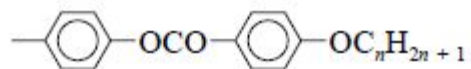
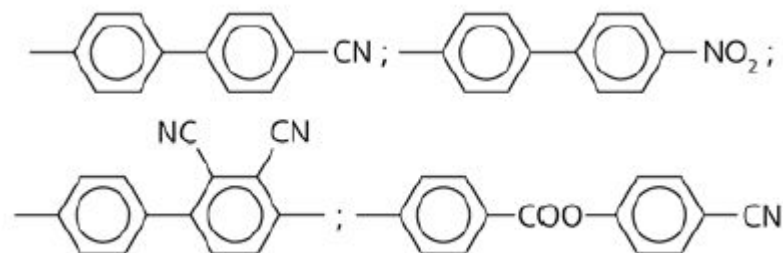


а

б

в

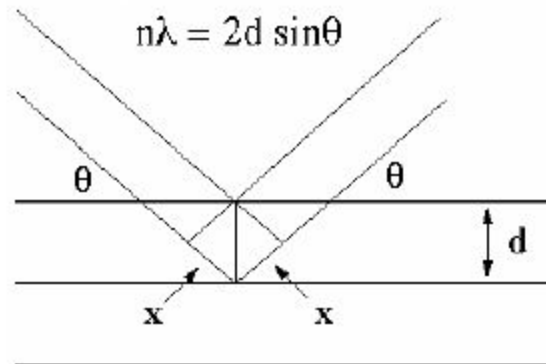
Типичные мезогенные фрагменты



Метод широкоугольного рентгеновского рассеяния ШУРР (WAXS): определение типа ориентированного состояния ЖК полимеров

X-Ray Diffraction

- Bragg Equation
- Used with POM
- Many variations
- Difficult to interpret



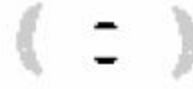
Unoriented
Nematic



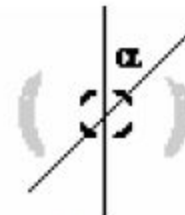
Oriented
Nematic



Unoriented
Smectic A or C

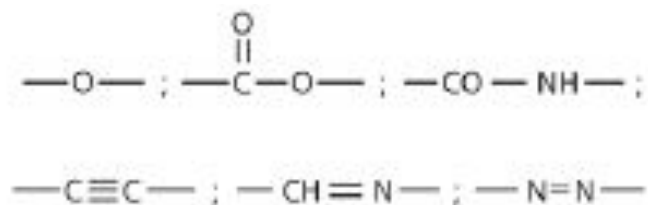


Oriented
Smectic A

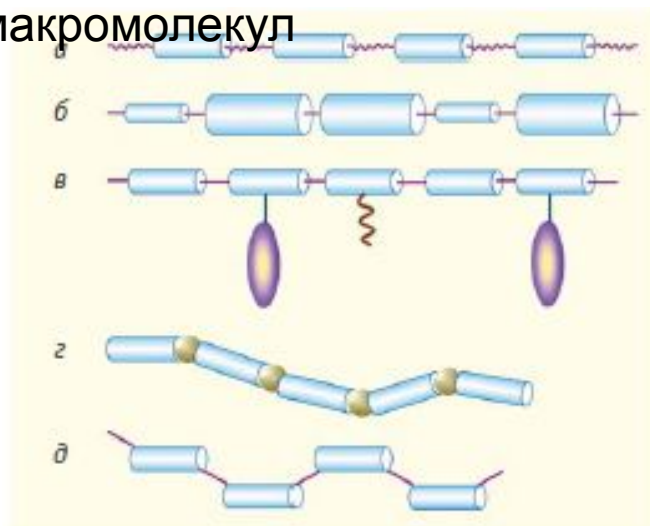


Oriented
Smectic C

Структурные элементы, используемые в дизайне ЖК-полимеров



Способы понижения жесткости цепи линейных жесткоцепных макромолекул



Изменение оптических свойств ЖК полимерной пленки под действием электрического поля

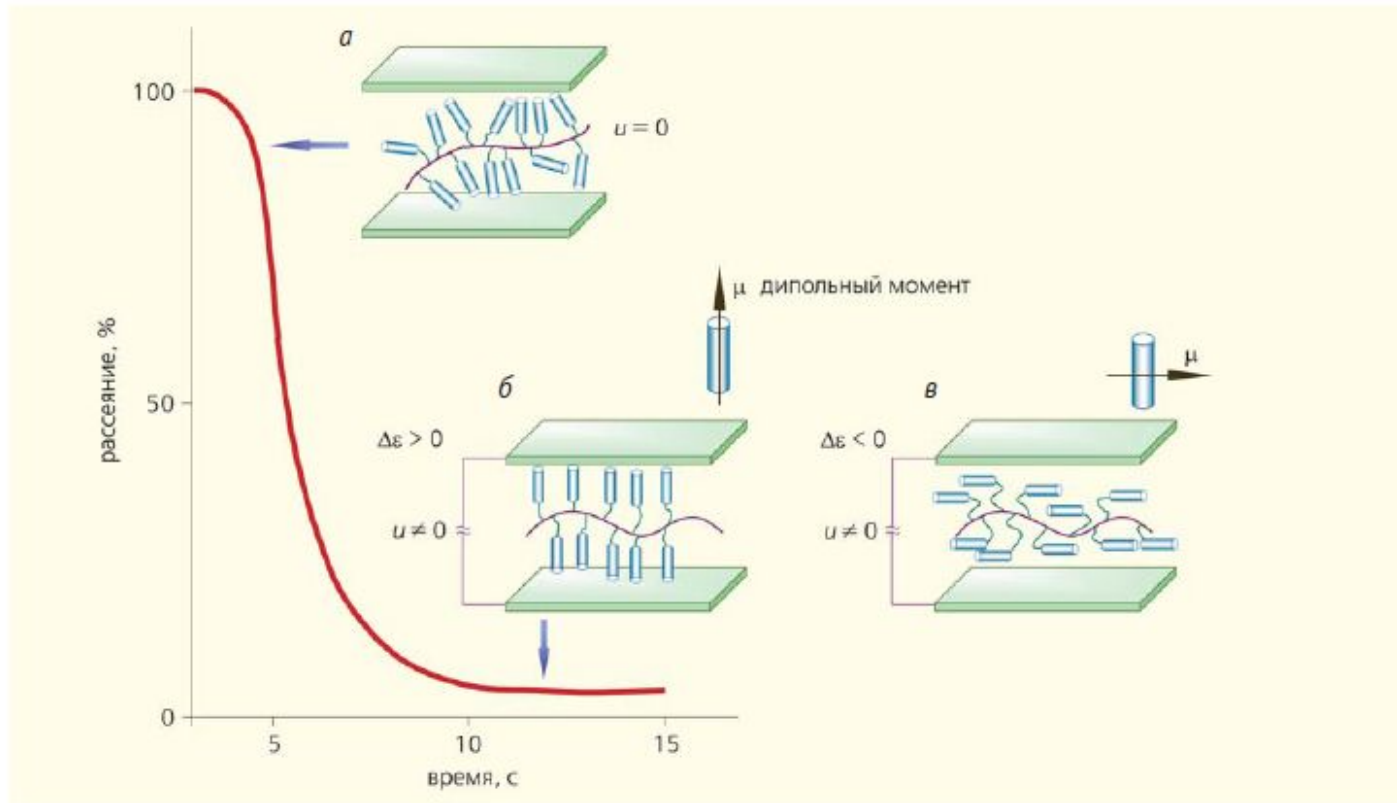
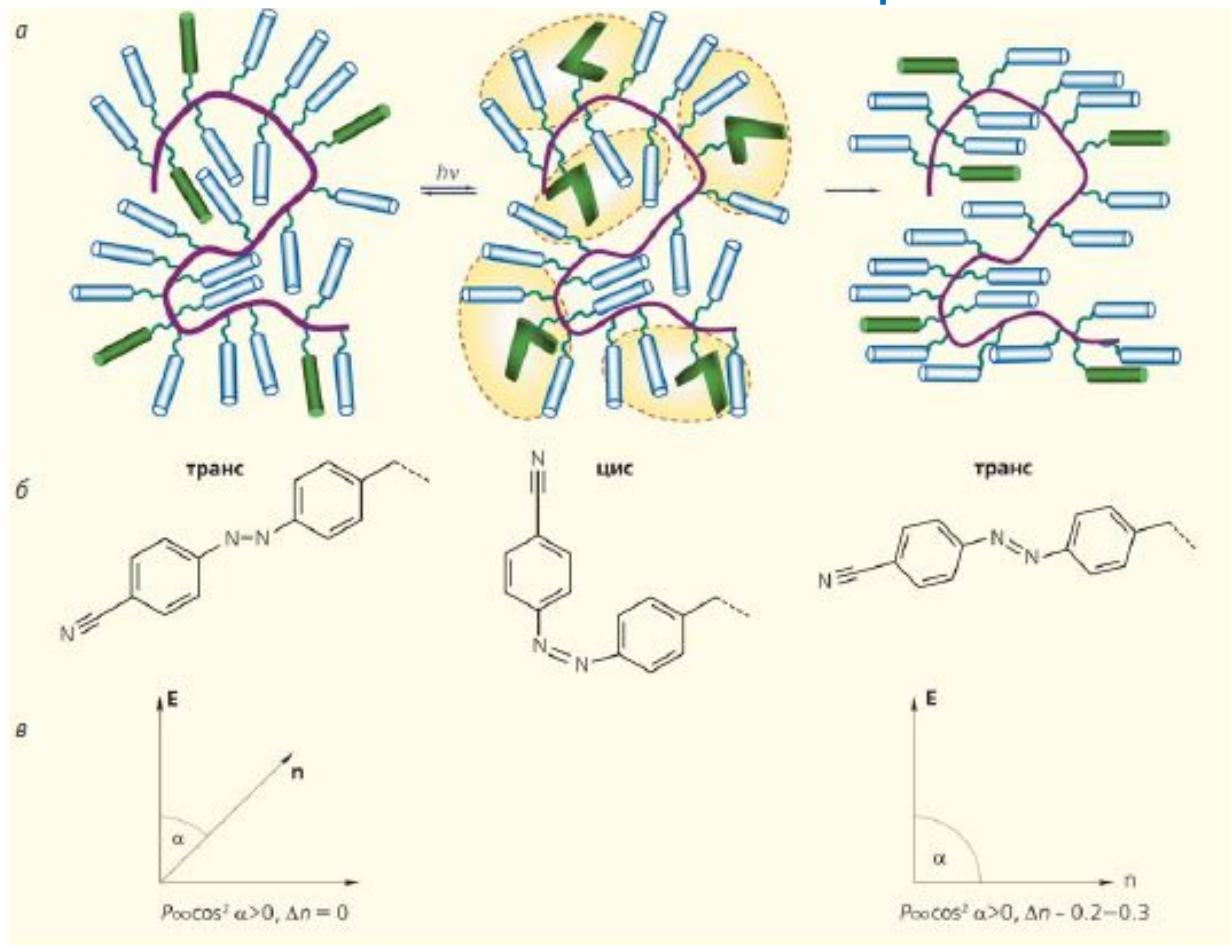
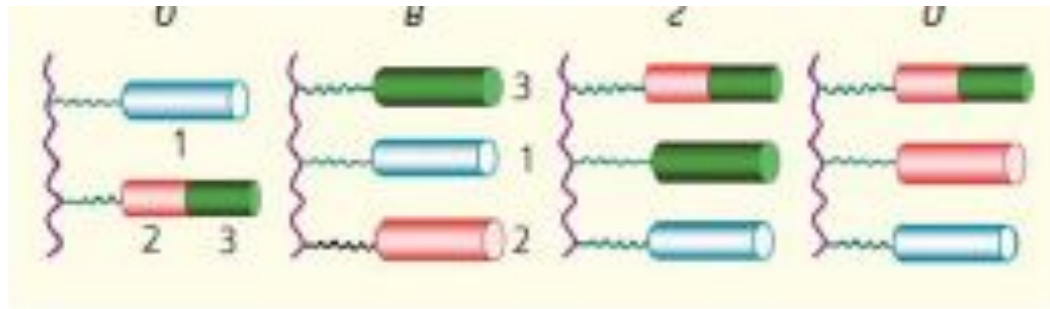


Рис.7. Кинетическая кривая, показывающая уменьшение интенсивности света полимерной неориентированной пленки (а) в скрещенных поляризаторах под действием электрического поля с образованием гомеотропной ($\Delta\epsilon > 0$, б) и планарной ($\Delta\epsilon < 0$, в) ориентации мезогенных групп.

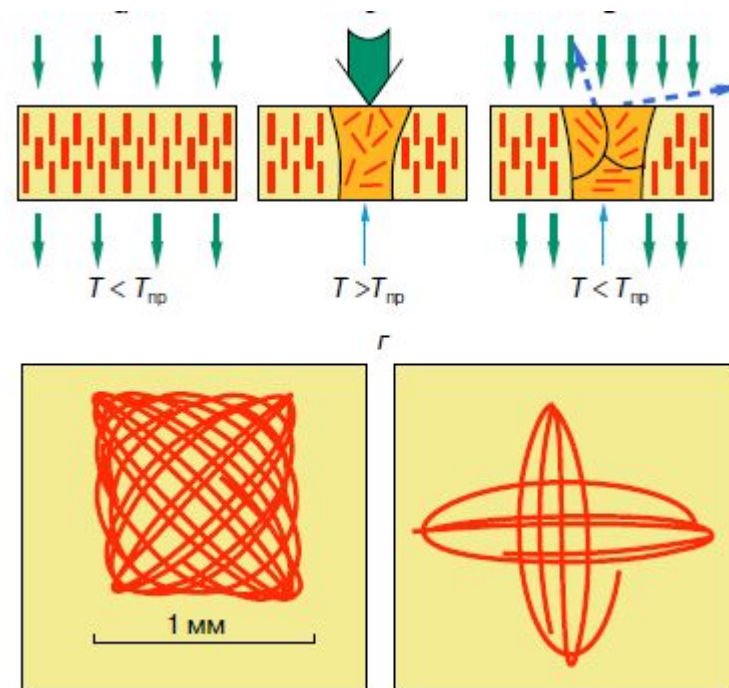
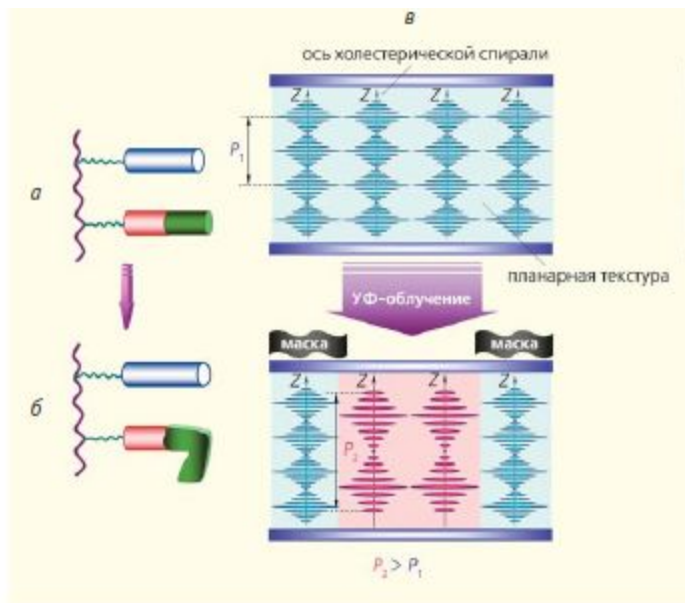
Фотоиндуцированная анизотропия за счет изомеризации азобензольных фрагментов в привитых ЖК-сополимерах



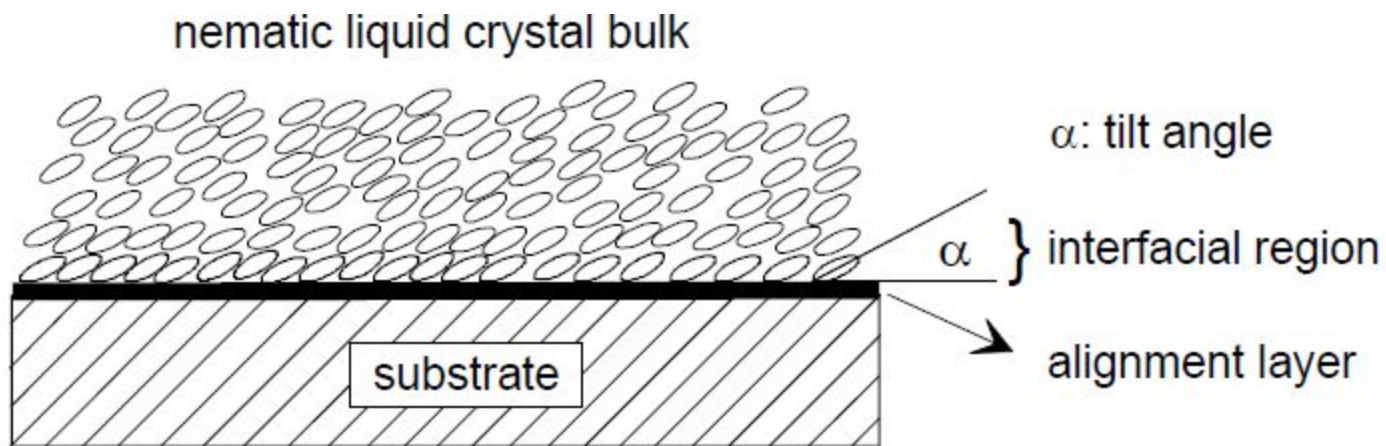
Привитые ЖК-сополимеры, содержащие мезогенные, хиральные и фотохромные группы



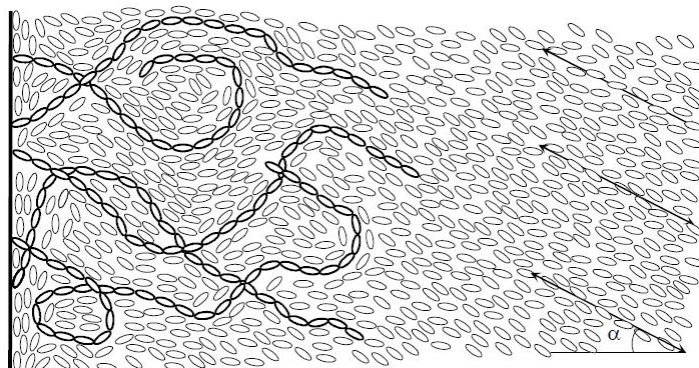
Запись информации с использованием ЖК-полимеров



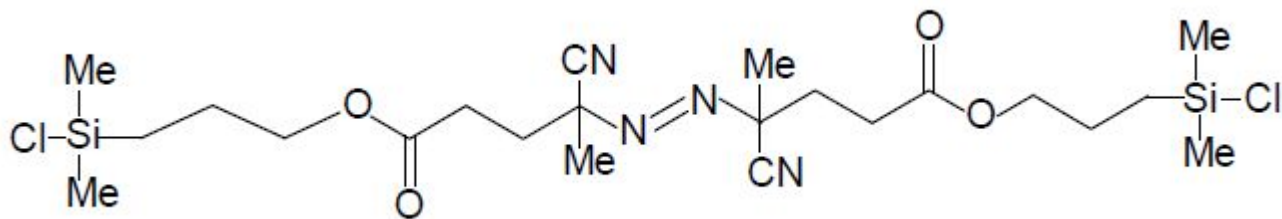
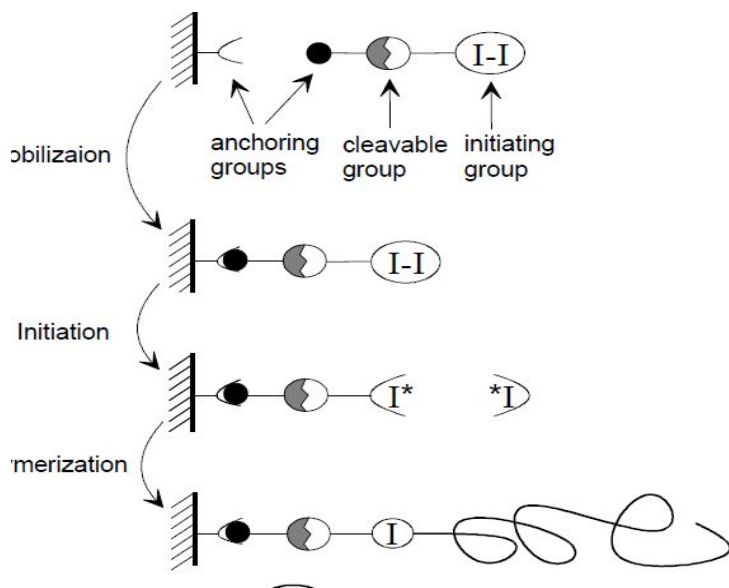
ЖК на подложке ориентанта



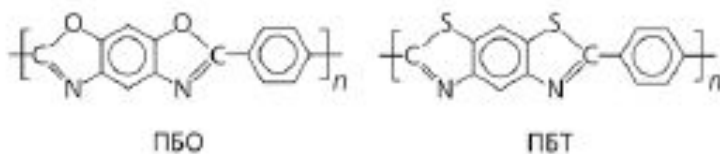
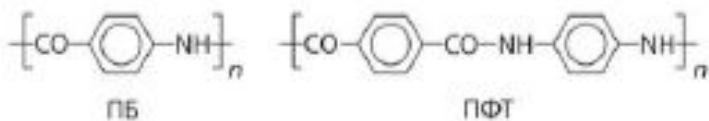
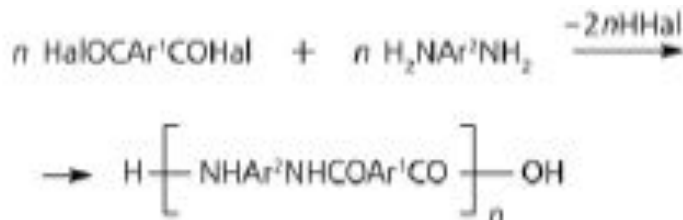
Привитые цепи с ЖК фрагментами



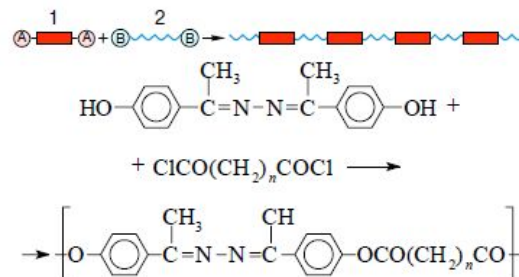
Прививка макромолекул к поверхности



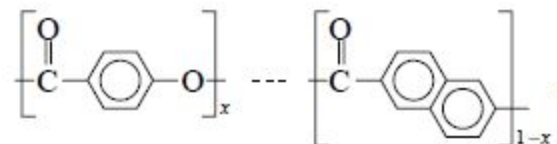
Высокопрочные волокна и самоармирующиеся пластики



а) поликонденсация



б) сополиконденсация



Коэф. термического расширения $1 \cdot 10^{-6}$

Таблица

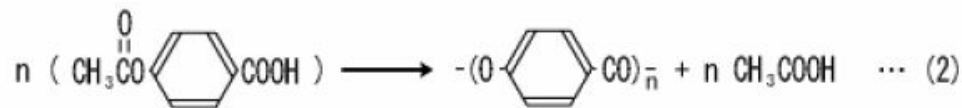
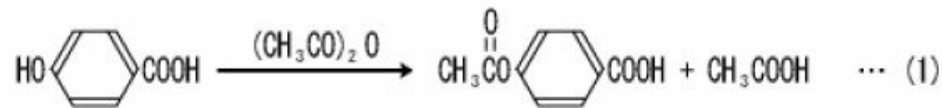
Некоторые физико-механические характеристики суперпрочных арамидных волокон, полученных из лиотропных ЖК-полимеров

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 ³	1450	1450	–

Ацетоксибензойная кислота –мономер для термостойких ЖК-полиэфиров

LCP Synthesis

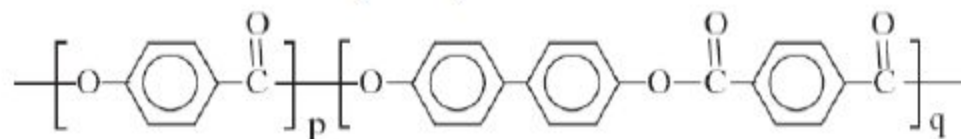
- 4-Hydroxybenzoic acid – mass-produced monomer
- Remove excess acetic acid
- Condense under higher temperature conditions to increase MW



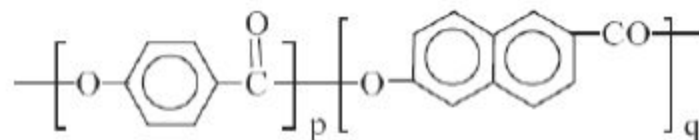
ЖК-конструкционные термопласты

Liquid Crystalline Polymers

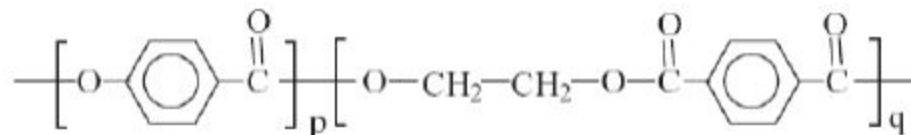
Xydar, Ekonol



Vectra



X7G, Rodrun



Свойства термотропных ЖК полиэфиров

Достоинства

- Высокая химическая стойкость
- Теплостойкость 250 С
- Перерабатываемость
- Низкая вязкость расплава
- Высокая размерная стабильность
- Огнезащищенность
- Устойчивость к тепловому старению
- Способность к поглощению вибраций
- Возможность изготавливать тонкостенные литьевые изделия

Недостатки

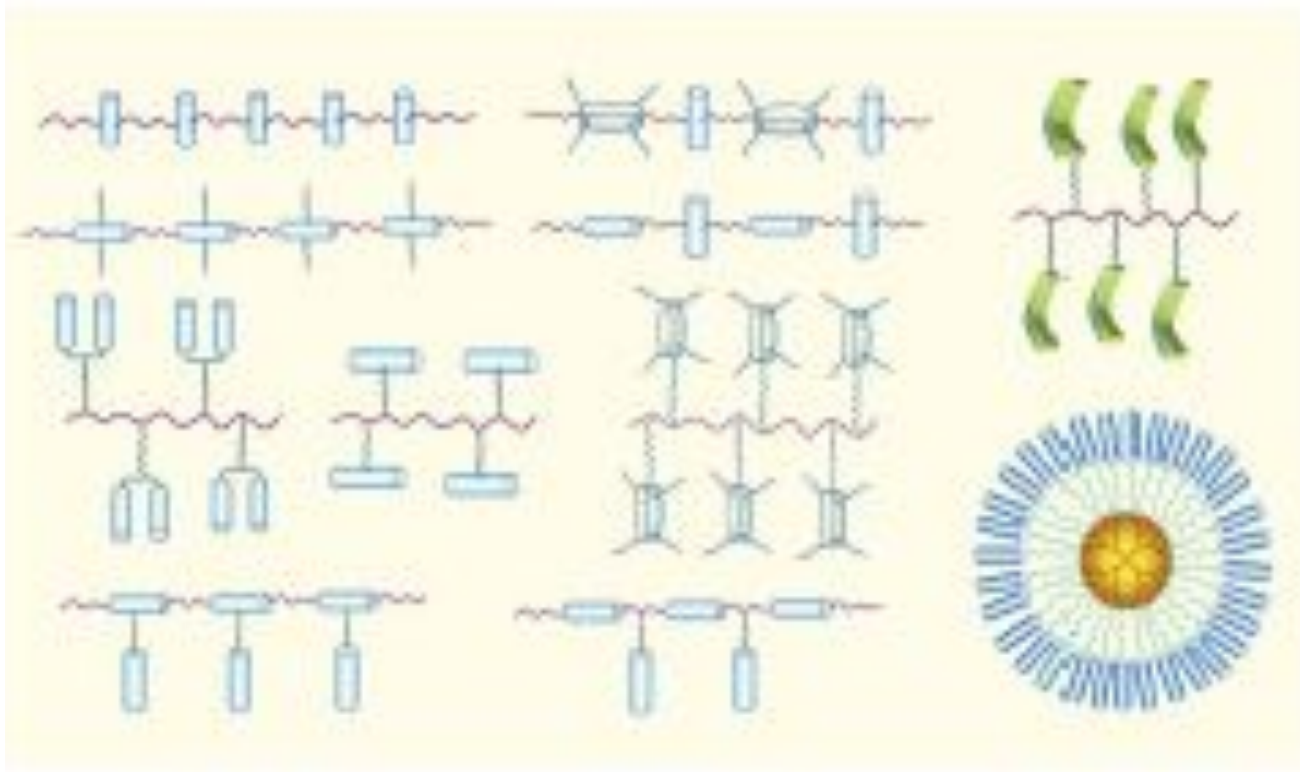
- Анизотропия свойств
- Требуется тщательная осушка перед обработкой
- Высокая стоимость

Applications

- Electrical/Electronic Applications
- Automotive Applications
- Chemical Pumps
- Distillation Towers
- Food Containers
- Appliances
- Surgical Devices
- Thin-walled Parts
- Ropes, Cables
- Protective Apparel

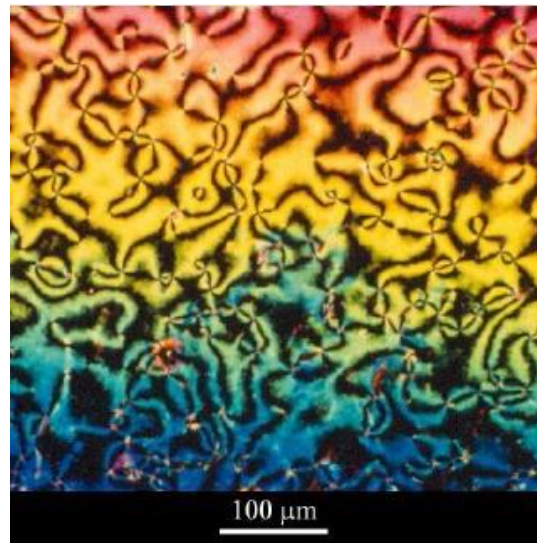


Новые ЖК-полимеры разной архитектуры



Вместо Заключения

ЖК полимеры имеют большой потенциал для применения в электронике, в области индикаторов температуры и электромагнитных полей, в области конструкционных материалов



Что читать по ЖК-полимерам?

В.П. Шибает. Полимерные кентавры.
Природа 2012, №6, с.12-24

В.П.Шибает. Жидкокристаллические
полимеры- прошлое, настоящее, будущее\
ВМСб 2009, №11, с 1863-1929