

УДК 532.783

Б. И. Островский

ЧТО ОБЩЕГО МЕЖДУ СМЕКТИЧЕСКИМИ ЭЛАСТОМЕРАМИ И МЕТАЛЛАМИ, ПОДВЕРГНУТЫМИ ХОЛОДНОЙ ОБРАБОТКЕ?

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН,
Ленинский пр., 59, 119333 Москва, Россия. E-mail: ostrenator@gmail.com

Анализ спектров рентгеновской дифракции в смектических эластомерах показал, что ширина рентгеновских пиков, отвечающих последовательным отражениям от смектических плоскостей, линейно возрастает с номером гармоники. Такое поведение совершенно необычно для ламеллярных фаз и ранее не наблюдалось ни в смектических жидких кристаллах, ни в других слоевых фазах, образуемых, например, блок-сополимерами. В то же время это явление хорошо известно в металлах, подвергнутых холодной обработке. Уширение последовательных рентгеновских пиков объясняется тем, что при холодной обработке металл деформирован неоднородно и находится в напряженном состоянии. Нечто подобное происходит и в ориентированных образцах смектических эластомеров, процесс приготовления которых связан с одноосным растяжением. В данной работе нами проанализированы особенности рентгеновской дифракции в смектических эластомерах и выявлены причины возникновения в них напряженных состояний.

Ключевые слова: смектические эластомеры, рентгеновская дифракция, металлы, неоднородная деформация.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.1.62

B. I. Ostrovsky

WHAT IS COMMON BETWEEN SMECTIC ELASTOMERS AND METALS SUBJECTED TO COLD-WORK?

Shubnikov Institute of Crystallography RAS
59 Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia. E-mail: ostrenator@gmail.com

An analysis of the X-ray diffraction spectra in smectic elastomers has indicated that the width of the diffraction peaks corresponding to the successive reflections from the smectic layers increases linearly with the harmonic number. Such behavior is quite unusual for the lamellar phases and has been observed earlier neither in the smectic liquid crystals nor in other layered phases, for example, in block-copolymers. At the same time this phenomenon is well known in metals, subjected to cold work. The broadening of the successive X-ray peaks is explained by the fact that the metal subjected to cold-work is under the non-uniform strain and possesses a stressed state. Nearly the same occurs in oriented samples of smectic elastomers, where the uniaxial stretching is involved in the process of their formation. In this paper we have analyzed the peculiarities of the X-ray diffraction in smectic elastomers and the origin of the stressed states in them.

Key words: smectic elastomers, X-ray diffraction, metals, non-uniform strain.

Введение

В начале 70-х годов, после распределения, молодым специалистом я оказался в лаборатории Анатолия Степановича Сонины, где и познакомился с жидкими кристаллами. Считаю это большой удачей для моей дальнейшей научной работы. В то время в науке о жидких кристаллах (ЖК) только закладывались основы фундаментальных знаний о строении и свойствах этого промежуточного состояния вещества. Многие глубинные понятия, которые в настоящее время считаются чуть ли не очевидными, тогда только формировались в процессе экспериментов и теоретических дискуссий. Не менее важным оказалось и влияние самого Анатолия Степановича. Человек широко мыслящий, относящийся к науке как к важнейшему явлению культуры, он во многом способствовал становлению молодых ученых и развитию их индивидуальности.

Среди жидких кристаллов наибольший интерес в то время вызывали нематические и холестерические ЖК, другие известные фазы, в том числе и смектики, рассматривались скорее как некая экзотика. Интерес к нематическим ЖК был ясен – оставалось немало вопросов, связанных с понятием ориентационного порядка и ориентационной упругости, чрезвычайно привлекательными выглядели возможности дисплейных приложений. На смену эффекту динамического рассеяния света пришел только что открытый Шадтом и Хелффрихом в нематиках твист-эффект. Холестерические ЖК были интересны благодаря своей надмолекулярной спиральной структуре, шаг которой можно было менять с помощью внешних полей. В частности, в лаборатории Анатолия Степановича явление селективного рассеяния света в холестерических ЖК использовалось для создания двумерных инфракрасных (тепловых) датчиков. Эти датчики использовались для юстировки и калибровки мощных инфракрасных газовых лазеров – важной технологической новации тех лет.

В своей дальнейшей научной деятельности я практически не возвращался к нематикам и холестерикам. Им на смену пришли смектические ЖК, в том числе хиральные смектики С, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами. Эти работы также начинались в лаборатории Анатолия Степановича. За хиральными смек-

тиками последовали структурные исследования и изучение фазовых переходов в различных смектических и колончатых (дискотических) фазах, включая фрустрированные смектики, полифильные ЖК и ряд других. Важным направлением работы явились также рентгеновские исследования полимерных ЖК и жидкокристаллических эластомеров. Зная особое отношение Анатолия Степановича к необычным проявлениям мезоморфизма, именно работу, посвященную структуре и свойствам смектических эластомеров, я и представляю в сборнике, посвященном его юбилею.

В следующем разделе приведены краткие сведения о строении этих уникальных объектов, сочетающих в себе свойства жидких кристаллов и полимерных сеток. Рассказано о методах получения ориентированных образцов ЖК-эластомеров. Далее представлены результаты рентгеновских исследований смектических эластомеров. Эти исследования показали, что ширина рентгеновских пиков, отвечающих последовательным отражениям от смектических плоскостей, линейно возрастает с номером гармоники, что совершенно необычно для известных ламеллярных фаз. В то же время это явление хорошо изучено в металлах, подвергнутых холодной обработке (ковка, прессование). Уширение последовательных рентгеновских пиков объясняется тем, что при холодной обработке металл деформирован неоднородно и, следовательно, находится в напряженном состоянии. Аналогичные явления происходят и в ориентированных образцах смектических эластомеров, процесс приготовления которых связан с одноосной деформацией. В заключительном разделе нами сформулированы причины возникновения напряженных состояний в ЖК-эластомерах и проведено сравнение с эффектами пластической деформации в металлах.

Жидкокристаллические эластомеры

Хорошо известные полимерные ЖК представляют собой длинные полимерные цепи, к которым «подвешены» мезогенные фрагменты [1]. В дополнение к этому в ЖК-эластомерах полимерные цепи ковалентно связаны друг с другом посредством гибких молекулярных фрагментов – сшивок (рис. 1). Случайно распределенные молекулярные сшивки (*crosslinks*) накладывают

топологические ограничения на полимерные цепи, превращая эластомер в упругую трехмерную среду с аномально малыми модулями сдвига – полимерные сетки (гели) [2]. Если составляющие ЖК-фрагменты ориентационно упорядочены, то образуются нематические эластомеры. При низкой концентрации сшивок их присутствие не сильно ограничивает конформационную подвижность сегментов полимерной цепи, предоставляя мезогенным фрагментам достаточно свободы для ориентации вдоль их длинных осей. Ориентационное поле директора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ влияет на макроскопические упругие свойства полимерных сеток, что приводит к изменению формы эластомера при приложении внешних полей,

изменяющих ориентационный порядок в нематике. ЖК-эластомеры проявляют свойство высокоэластичности и могут быть обратимым образом деформированы под действием слабых механических, электрических и оптических полей. Эти свойства открывают путь к созданию искусственных мускулов, микромоторов и актуаторов с широким спектром возможных применений [3]. Холестерические эластомеры, содержащие флуоресцентные добавки, могут быть использованы для генерации лазерного излучения. Эти материалы перспективны для получения тонких пленок с механически и электрически перестраиваемыми фотонными свойствами [4].

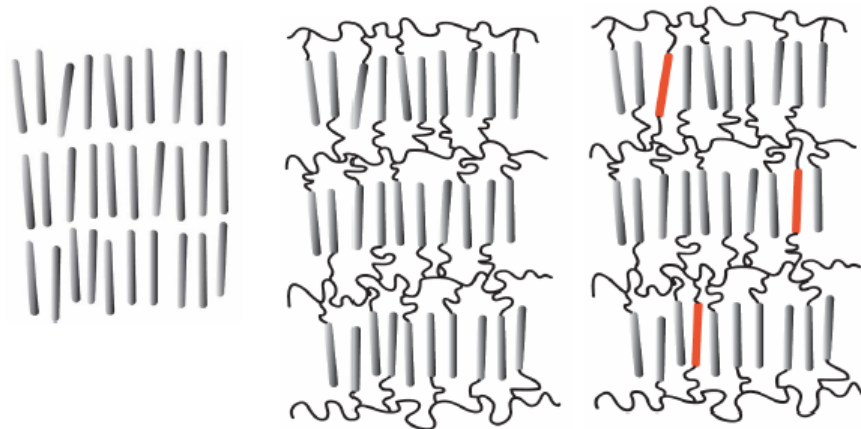


Рис. 1. Схематическое строение смектической А-фазы; слева направо: низкомолекулярный ЖК, гребнеобразный ЖК-полимер, ЖК-эластомер

В тех случаях, когда составляющие ЖК фрагменты в дополнение к ориентационному порядку еще и трансляционно упорядочены, образуются стопки слоев, т. е. по своей симметрии эластомер становится смектическим (рис. 1). Случайно распределенные в ЖК-эластомерах полимерные сшивки являются фундаментальными дефектами исходной ЖК-матрицы и существенно влияют на их структуру и свойства [2]. Особенно чувствительны к действию сшивок смектические эластомеры. При малых концентрациях сшивок известны случаи подавления неустойчивости Ландау – Пайерлса, характерной для смектических ЖК, и восстановления истинного дальнего порядка в упаковке слоев. Гораздо чаще возмущения, создаваемые в смектической матрице случайно распределенными «замороженными» молекуляр-

ными сшивками, даже при сравнительно малой их концентрации разрушают одномерный позиционный порядок, вызывая переход в трансляционно неупорядоченную (нематическую) фазу [2, 5].

При изучении структуры и свойств мезогенных материалов использование хорошо ориентированных образцов имеет явное преимущество. ЖК-эластомеры в процессе приготовления обычно образуют неоднородную полидоменную структуру. Предпринимавшиеся в течение многих лет попытки ориентировать их по аналогии с ЖК-полимерами с помощью магнитного и электрического полей оказались неудачными. В этих условиях механическое растяжение образцов оказалось единственным эффективным способом получения однородной ориентации. Механические силы действуют непосредственно на полимерную сетку как целое,

осуществляя реориентацию мезогенных фрагментов при сравнительно небольших напряжениях, порядка 10^4 Н/м² [5].

Купфером и Финкельманном была предложена простая и эффективная процедура получения однородных (монодоменных) образцов ЖК-эластомеров с использованием двухступенчатой сшивки полимерных цепей [6, 7]. Полимерные цепи первоначально частично связываются в изотропном состоянии в присутствии растворителя. Затем к образцу прикладывается одноосное механическое растяжение, одновременно растворитель медленно испаряется. В этих условиях производится вторичный процесс сшивки полимерных цепей, теперь уже в ориентированной нематической фазе. После завершения реакции механическое напряжение снималось, при этом образцы оставались монодоменными. Образцы ЖК-эластомеров получались чрезвычайно стабильными: даже после нагревания образцов в изотропную фазу, при последующем их охлаждении ориентация в нематической фазе полностью восстанавливалась. Это означает, что макроскопическая ориентация директора «впечатывается» в полимерную сетку при проведении второго этапа сшивки полимерных цепей. Аналогичным образом получают монодоменные образцы смектических эластомеров [8, 9]. В промежуточной нематической фазе ориентация директора происходит в направлении одноосного растяжения, которое и задает направление нормалей к смектическим слоям. Это направление в образце закрепляется в процессе второго этапа сшивки полимерных цепей, на этот раз уже в смектической фазе.

Альтернативные способы получения однородно ориентированных образцов нематических (смектических) эластомеров состоит в использовании полимерных ЖК, содержащих фотоинициатор. На первом этапе однородная ориентация директора в нематике достигается обычными способами, например с помощью магнитного поля. Эта ориентация закрепляется за счет фотосшивки полимерных цепей под действием УФ-излучения [10].

Рентгеновские исследования смектических эластомеров

Химическое строение ЖК-эластомеров на основе гребнеобразных полисилоксанов показано на рис. 2. Это единственная из известных систем, в которой удается сохранить смектическую фазу в широком диапазоне концентраций молекулярных сшивок ($c = 5-15\%$) [11, 12]. При увеличении концентрации сшивок примерно до 20% смектический слоевой порядок разрушается и происходит переход в нематическую фазу. Ориентированные образцы ЖК-эластомеров были получены в лаборатории проф. Финкельманна (Фрайбург, Германия) с помощью описанного выше двухступенчатого процесса сшивки полимерных цепей. ЖК-эластомеры изучались в смектической А-фазе при комнатной температуре, намного ниже температуры перехода смектик-А – изотропная фаза ($T = 65-75$ °С, в зависимости от концентрации сшивок c). Образцы представляли собой полоски эластомера с заданным направлением ориентации нормалей к смектическим слоям. Их можно было брать в руки, резать ножницами, закреплять в специальном держателе на столике дифрактометра.

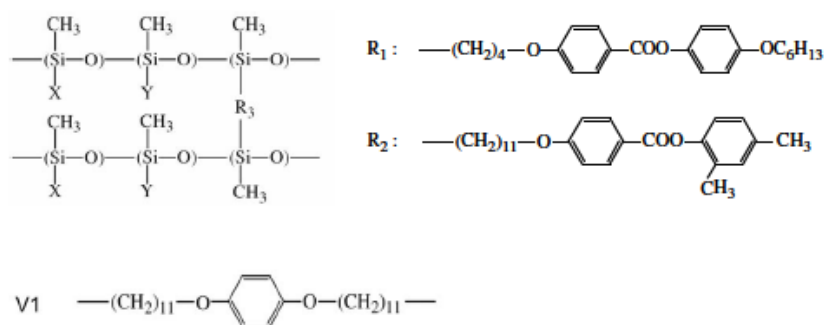


Рис. 2. Химическая структура ЖК-эластомера; X = R₁ (45 %) и Y = R₂ (55 %); сшивка R₃ = V1 представляет собой молекулярный фрагмент с гибкими углеводородными цепями

Рентгеновские эксперименты высокого разрешения были выполнены на источниках синхротронного излучения DESY (Гамбург, Германия) и NSLS (Брукхэвен, США) на образцах ЖК-гомополимеров ($c = 0$) и ЖК-эластомеров с концентрацией сшивок 10 % и 15 %. Детали экспериментов представлены в работах [5, 12]. Сметическая А-фаза была идентифицирована на основе двумерных картин рассеяния от образцов ЖК-эластомеров, рис. 3.

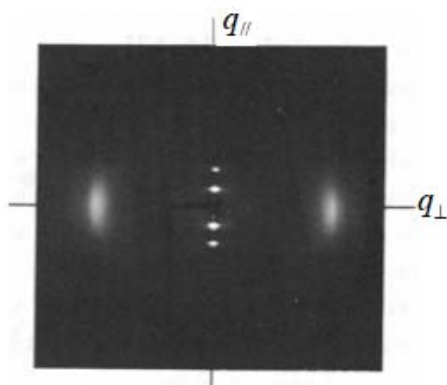


Рис. 3. Картина двумерной рентгеновской дифракции от ориентированного сметического образца; проекции $q_{||} = q_z$ и $q_{\perp} = q_x$ совпадают с ориентацией нормалей к сметическим слоям и с направлением в плоскости сметических слоев, соответственно

В направлении нормали к плоскости слоя наблюдался ряд квази-Брэгговских пиков ($0\ 0\ n$) с максимумами в точках обратного пространства $q = q_n = nq_0$ ($q_0 = 2\pi/d$, где d обозначает период сметических слоев). В перпендикулярном направлении наблюдались широкие диффузные пики, отвечающие ближнему (жидкостному) позиционному порядку в сметических слоях. Здесь и далее модуль волнового вектора рассеяния определяется как $q = |\mathbf{q}| = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, где λ – длина волны излучения ($\lambda = 0,155$ нм), а θ – угол рассеяния. Плоскость рассеяния (z, x) является вертикальной, причем ось $q_z = q_{||}$ параллельна нормали к плоскости сметических слоев. Таким образом, квази-Брэгговские пики, отвечающие дифракции от сметических слоев, измерялись в обратном пространстве вдоль направления q_z , в то время как мозаичное распределение (угловой

разброс ориентаций нормали к плоскости слоев в образце) определялся на основе кривых качания, т. е. путем вариации q_x при различных $q_z = q_n$.

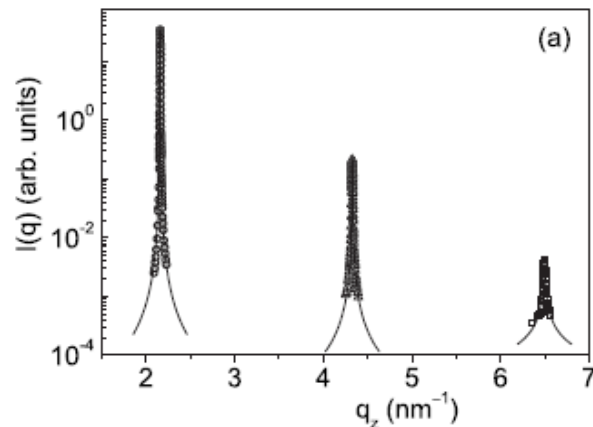


Рис. 4. Три порядка отражений от сметических слоев в эластомере с концентрацией сшивок 10 %

Рентгеновское рассеяние от образцов гомополимеров ($c = 0$) обнаруживает два порядка отражения от сметических плоскостей, причем ширины этих пиков Δq_z (измеряемые на середине высоты) практически одинаковы (см. табл.). Результаты для ЖК-эластомеров с последовательно возрастающей концентрацией сшивок совершенно иные. На рис. 4 показан рентгеновский скан в направлении q_z для сметического эластомера с концентрацией сшивок 10 %, обнаруживающий три порядка дифракции. Дифракционные пики показаны в логарифмическом масштабе – динамический диапазон измерений порядка 5 декад интенсивности. На рис. 5 эти же пики показаны как в одинарном, так и в двойном логарифмическом масштабе. Это позволяет разделить законы спада интенсивности вблизи центра пика и на его крыльях. Форма центральной плоской части профилей рассеяния связана с конечным размером сметических доменов. Ее ширина значительно превышает аппаратную функцию дифрактометра и обычно хорошо аппроксимируется функцией Гаусса. Из ширины центральной части дифракционного пика первого порядка можно оценить средний размер доменов $L \approx 1,3$ мкм, что несколько превышает аналогичное значение для гомополимера, $L \approx 0,6$ мкм.

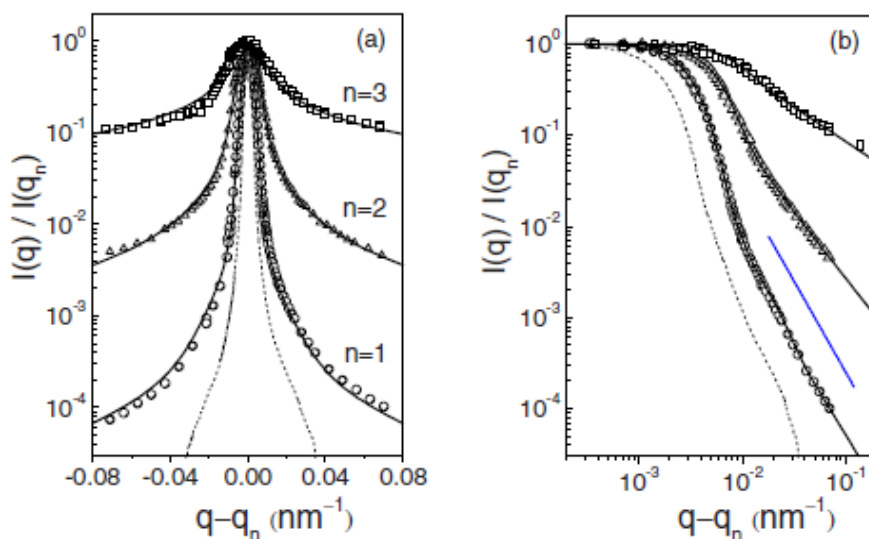


Рис. 5. Профили рентгеновских пиков для смектического эластомера с концентрацией сшивок 10 % в одинарном (а) и двойном (б) логарифмическом масштабе. Хорошо видно изменение степенного закона спадания интенсивности с номером гармоники; сплошной линией показан наклон, отвечающий степени -2 ; пунктирная линия обозначает аппаратную функцию прибора

Вдали от центра квази-Брэгговских пиков наблюдается степенной закон спадания интенсивности $2 - n^2\eta$ с показателем степени, зависящим от номера гармоники n , (рис. 5, б). Величина $\eta \approx 0,16$ типична для смектических полимеров различного состава [13, 14]. Малый показатель степени $\eta = q_0^2 k_B T / 8\pi(KB)^{1/2}$ характеризует степенной закон спадания парной корреляционной функции плотности в смектиках вдоль нормали к плоскости слоев [15]. Такое поведение характерно для систем с одномерной периодичностью в трехмерной среде, и связано с логарифмической расходимостью среднеквадратичной амплитуды смещений положений смектических слоев (расходимость Ландау – Пайерлса) [14, 15]. Величина η определяется тепловой энергией, $k_B T$ и значениями упругих

констант K и B , отвечающих изгибу и сжатию/растяжению смектических слоев, соответственно.

Детали эволюции профилей рассеяния в ЖК-эластомерах с различной концентрацией сшивок подробно проанализированы в работах [5, 12]. Для целей данного исследования наиболее интересным является тот факт, что ширина квази-Брэгговских пиков в ЖК-эластомерах с заданной концентрацией сшивок растет приблизительно линейно с увеличением порядка дифракции n (см. данные для эластомеров с 10 % и 15 % сшивок в таблице). Отметим, что в простом гармоническом описании смектической периодичности ширина квази-Брэгговских пиков в направлении вдоль q_z должна оставаться одной и той же для разных порядков дифракции.

Структурные параметры ЖК-эластомеров

Концентрация сшивок, %	Порядок отражения, n	Ширина пиков Δq_z (10^{-3} нм^{-1})	Размер доменов L , мкм	Угловое уширение, град.
0	1	10,1	0,62	1,5
0	2	12		3,3
10	1	5,5	1,3	2,7
10	2	10,7		2,8
10	3	25,5		3,5
15	1	10,5	0,6	6,3
15	2	25,5		6,9

Так действительно и происходит как в низкомолекулярных, так и в полимерных смектических ЖК [14]. Смектические эластомеры выпадают из этого ряда, что естественно нуждается в объяснении.

Обсуждение результатов

Хорошо известно, что эффекты уширения брэгговских пиков в кристаллах вызываются двумя причинами: конечными размерами кристаллических (смектических) зерен и неоднородными деформациями [16, 17]. Более того, если эффект ограниченного размера кристаллитов не зависит от порядка дифракции, то уширение дифракционных пиков вследствие неоднородных деформаций приблизительно линейно растет с номером гармоники n . Это можно понять из следующих рассуждений: пусть значения межплоскостного расстояния вследствие неоднородной деформации лежат в пределах от $d - \Delta d$ до $d + \Delta d$. Тогда, используя приведенное выше определение модуля вектора рассеяния q , и дифференцируя его по углу рассеяния θ , получаем

$$\Delta q/q = \Delta\theta/\theta = |\Delta d/d|. \quad (1)$$

Вводя определение средней деформации $\langle \varepsilon \rangle = |\Delta d/d|$, получаем для ширины пика Δq приближенное выражение

$$\Delta q \approx (4\pi/\lambda) \langle \varepsilon \rangle \theta. \quad (2)$$

Таким образом, уширение пика, определяемое этой формулой, зависит от средней деформации и возрастает пропорционально углу рассеяния θ . Учитывая, что профиль дифракционного пика записывается как свертка двух независимых вкладов, отвечающих, соответственно, эффектам ограниченного размера и неоднородной деформации $I(q) = N_{\text{разм}}(q) \otimes N_{\text{деф}}(q)$, и используя гауссовское приближение, получаем для экспериментально определяемой ширины пика [18]

$$\Delta q^2 = \Delta q_{\text{разм}}^2 + n^2 \Delta q_{\text{деф}}^2. \quad (3)$$

В этом выражении мы для компактности не записали квадратичный член, отвечающий инструментальному разрешению дифрактометра, которым обычно можно пренебречь. Кроме того, в контексте анализа уширения смектических пиков под q следует понимать компоненту q_z вектора рассеяния в направлении нормали к смектическим слоям. В порошковой дифрактометрии соотношение (3) носит имя Вильямсона – Холла [19].

Используя это соотношение, можно разделить оба вклада в уширение пика, и определить как средний размер домена, так и среднюю деформацию в образце.

Уширение брэгговских пиков вследствие неоднородной деформации подробно изучено в самых различных областях физики, связанных с механической обработкой кристаллов. Здесь следует упомянуть металлы, подвергнутые холодной обработке (ковка, прессование) и некоторые полупроводники [20, 21]. Если кристалл деформирован пластически при низких температурах, то в нем всегда имеются области как сжатые, так и растянутые. При этом в целом кристалл деформирован неоднородно и находится в напряженном состоянии. Как известно, процесс пластической деформации металлов связан с движением и размножением дислокаций, уже существующих в кристалле [22, 23]. При холодной обработке металлов возникает большое количество дислокаций, неравномерно распределенных в его объеме. Если учесть, что индивидуальные дислокации создают вокруг себя дальнедействующие поля напряжений: $\sigma \sim Gb/2\pi\langle r \rangle$, то понятно, что в целом кристалл будет находиться в напряженном состоянии (G – сдвиговый модуль кристалла, b – вектор Бюргерса для конкретной системы скольжения и $\langle r \rangle$ – среднее расстояние между дислокациями). Можно ли перевести металл в равновесное (ненапряженное) состояние? Для этого кристалл надо нагреть до достаточно высоких температур, при которых активируются процессы переползания краевых дислокаций из одной плоскости скольжения в другую. При этом краевые дислокации располагаются друг над другом, образуя малоугловые границы зерен, так что соседние кристаллические блоки (свободные от дислокаций) слегка разориентированы друг относительно друга. Этот процесс, называемый полигонизацией, приводит к тому, что основной объем кристалла оказывается свободным от напряжений (остаточные напряжения заключены в параллельной границе области, толщина которой равна по порядку величины расстоянию между дислокациями и где напряжения убывают экспоненциально) [22, 23].

А как обстоит дело в смектических эластомерах? Как уже отмечалось, случайно распределенные в ЖК-эластомерах полимерные шивки являются фундаментальными дефектами исходной смектической матрицы.

В полимерных смектических сетках сшивки сами по себе генерируют различного типа дефекты с соответствующими упругими полями, приводящими к дополнительным напряжениям. Эти упругие напряжения связаны со смещениями смектических слоев вокруг сшивок или других топологических дефектов, генерируемых в их присутствии [2]. Важно, что эти смещения немалы по сравнению с межплоскостными расстояниями в смектиках. Подобное поведение соответствует предсказаниям для упругих полей отдельных дислокаций или других топологических дефектов в смектических ЖК [24] и сильно дефектных кристаллах [21]. В дополнение к этому в монокристаллических образцах смектических эластомеров, приготовленных по процедуре двухступенчатой сшивки полимерных цепей [8, 9], механические напряжения «впечатываются» в полимерную сетку во время одноосного растяжения.

Важным источником неоднородных напряжений в смектических эластомерах являются краевые дислокации, которые неоднократно наблюдались в смектических гребнеобразных полимерах с помощью электронной микроскопии высокого разрешения [25]. Эти дислокации генерируются в больших количествах, начиная с некоторой концентрации случайно распределенных сшивок в смектических эластомерах. Оценки, сделанные в [12] по уширению квази-Брэгговских пиков в поперечном направлении (вдоль q_x , см. табл.), показывают, что плотность дислокаций возрастает приблизительно на два порядка при увеличении концентрации сшивок от нуля до 15 %. Упругие поля этих дислокаций разрушают степенной закон спада межслоевых корреляций на больших расстояниях и приводят к уширению квази-Брэгговских пиков, имеющих гауссовскую форму.

Возвращаясь к вопросу, вынесенному в заголовок данной статьи – что общего между смектическими эластомерами и металлами, подвергнутыми холодной обработке, можно утверждать, что в обоих случаях мы сталкиваемся с эффектами внутренних неоднородных напряжений. Если в случае металлов эти напряжения можно снять за счет специально подобранного режима термообработки (отжиг), то в случае ЖК-эластомеров все не так очевидно. Большая часть экспериментов в ЖК-эластомерах

делается на монокристаллических образцах, приготовленных по процедуре двухступенчатой сшивки полимерных цепей, что предполагает их растяжение в ЖК-состоянии. Эти образцы хорошо ориентированы, однако относительные позиции смектических слоев фрустрированы вследствие случайного распределения сшивок и действия растягивающего напряжения. В принципе возможны и иные, более щадящие способы ориентации, основанные, например, на использовании фотоинициаторов. В этих случаях можно избежать эффектов так называемой «ориентационной памяти». Однако и в этом случае создание идеального ЖК-эластомера, в котором отсутствовали бы внутренние неоднородные напряжения, представляется несколько иллюзорным. Хотя сшивки в среднем случайным образом распределены вдоль полимерных цепей, локальные вариации их плотности и ориентации неизбежно приведут к так называемому «замороженному» случайному беспорядку [26]. На макроскопическом уровне это проявится в виде механического случайного поля, которое является источником неоднородных внутренних напряжений в образце.

Автор благодарен Виму де Же (Аахен, Германия) за многолетнее сотрудничество в исследовании структуры и свойств жидкокристаллических полимеров и эластомеров, Евгению Образцову (Санкт-Петербург) за совместную работу по изучению структуры ЖК-эластомеров и Хейно Финкельманну (Фрайбург, Германия) за приготовление образцов и многочисленные обсуждения. Выражаю особую благодарность Владимиру Каганеру (Берлин) и Евгению Терентьеву (Кембридж, Англия) за готовность делиться своими теоретическими знаниями.

Список литературы / References

1. Shibaev V.P. Liquid-crystalline polymers: past, present, and future. *Polymer Science, Ser. A.*, 2009, **51**, 1131–1193. DOI: 10.1134/S0965545X09110029.
2. Warner M., Terentjev E.M. Liquid crystal elastomers. Oxford : Clarendon Press, 2007, 407 p.
3. de Jeu W.H. Liquid Crystal Elastomers : Materials and Applications. *Series : Adv. Polym. Sci.* Berlin, Heidelberg: Springer, 2012, **250**, 239 p. DOI: 10.1007/978-3-642-31582-4.
4. Palfy-Muhoray P. Liquid crystal elastomers and light. *Liquid Crystal Elastomers : Materials and Applications. Series: Adv. Polym. Sci.* Ed. W. H. de Jeu. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012, **250**, 95–118.

5. de Jeu W.H. and Ostrovskii B.I. Order and Disorder in Liquid-Crystalline Elastomers. *Liquid Crystal Elastomers: Materials and Applications. Series: Adv. Polym. Sci.* Ed. W.H. de Jeu. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012, **250**, 187–234.
6. Kupfer J., Finkelmann H. Nematic liquid single crystal elastomers. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 1991, **12**, 717–726.
7. Kupfer J., Finkelmann H. Liquid crystal elastomers : influence of the orientational distribution of the crosslinks on the phase behaviour and reorientation process. *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, **195**, 1353–1367.
8. Nishikawa E., Finkelmann H. Orientation behavior of smectic polymer networks by uniaxial mechanical fields. *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, **198** (8), 2531–2549. DOI: 10.1002/macp.1997.021980814
9. Nishikawa E., Finkelmann H., Brand H.R. Smectic A liquid single crystal elastomers showing macroscopic in-plane fluidity. *Macromol. Rapid. Commun.*, 1997, **18**, 65–71.
10. Ohm C., Brehmer M., Zentel R. Liquid Crystalline elastomers as actuators and sensors. *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3366–3403.
11. Lambrea D.M., Ostrovskii B.I., Finkelmann H. and de Jeu W.H. Disorder by random crosslinking in smectic elastomers. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 185702-1–185702-4.
12. Obraztsov E.P., Muresan A.S, Ostrovskii B.I., de Jeu W.H. Road to disorder in smectic elastomers. *Phys. Rev. E.*, 2008, **77**, 021706-1–021706-12.
13. Nachaliel E., Keller E.N., Davidov D. and Boeffel C. Algebraic dependence of the structure factor and possible anharmonicity in a high-resolution x-ray study of a side-group polymeric liquid crystal. *Phys. Rev. A.*, 1991, **43**, 2897–2902.
14. de Jeu W.H, Ostrovskii B.I., Shalaginov A.N. Structure and fluctuations of smectic membranes. *Rev. Mod. Phys.*, 2003, **75**, 181–235.
15. de Gennes P.G., Prost J. *Physics of Liquid Crystals.* Oxford : Clarendon Press, 1993, 597 p.
16. Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М. : МГУ, 1978. 277 с. [Iveronova B.I., Revkevich G.P. Theory of X-ray scattering. Moscow : MSU, 1978, 277 p. (in Russian)].
17. Warren B.E. X-ray diffraction. New York : Dover, 1990, 381 p.
18. Kaganer V.M., Brandt O., Trampert A. and Ploog K. H. X-ray diffraction peak profiles from threading dislocations in GaN epitaxial films. *Phys. Rev. B.*, 2005, **72**, 045423-1–045423-12.
19. Williamson G.K. and Hall W.H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.*, 1953, **1**, 22–31.
20. Warren B.E. and Averbach B.L. The effect of cold-work distortion on X-ray pattern. *J. Appl. Phys.*, 1950, **21**, 595–599.
21. Krivoglaz M. X-ray and neutron diffraction in non-ideal crystals. Berlin : Springer, 1996, 387 p.
22. Орлов А. Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах. М. : Высшая школа, 1983. 144 с. [Orlov A.N. Introduction to the theory of crystal defects. Moscow: Higher School, 1983, 144 p. (in Russian)].
23. Клеман М., Лаврентович О. Д. Основы физики частично упорядоченных сред. М.: Физматлит, 2007. 679 с. [Kleman M., Lavrentovich O.D. Soft Matter Physics. An Introduction. Springer, New York, 2003, 638 p.]
24. Kaganer V.M., Ostrovskii B.I. and de Jeu W.H. X-ray scattering in smectic liquid crystals: from ideal – to real-structure effects. *Phys. Rev. A.*, 1991, **44**, 8158–8156.
25. Voigt-Martin I.G., Krug H. and van Dyck D. High resolution electron microscopy of liquid crystalline polymers. *J. Phys. France*, 1990, **51**, 2347–2371.
26. Petridis L., Terentjev E.M. Nematic-isotropic transition with quenched disorder. *Phys. Rev. E*, 2006, **74**, 051707-1–051707-8.

Поступила в редакцию 26.01.2016 г.
Received 26 January, 2016