

УДК 541.64:543.422.25

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИРЕКТОРА В ОРИЕНТИРОВАННОМ СЕТЧАТОМ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРЕ

© 1993 г. Е. Б. Барматов\*, Л. Б. Строганов, Р. В. Тальрозе\*\*, В. П. Шibaев\*

*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119899 Москва, Ленинские горы**\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
117812 Москва, Ленинский пр., 29*

Поступила в редакцию 19.01.93 г.

Предложен метод получения ориентированных сетчатых ЖК-полиакрилатов путем  $\gamma$ -облучения образцов полимеров, предварительно ориентированных в магнитном поле. Методом широкополосной ПМР-спектроскопии исследована динамика поворота директора для облученных образцов. Для малых доз  $\gamma$ -облучения экспериментально наблюдаемая кинетика переориентации ЖК-директора описывается монодоменной моделью; характерное время переориентации ЖК-директора и вращательная вязкость растут с увеличением экспонированной дозы  $\gamma$ -облучения вплоть до начала образования сетчатой структуры. Образование единой пространственной сетки во всем образце ориентированного ЖК-полимера приводит к потере ориентационной подвижности мезофазы в магнитном поле (ЖК-директор не переориентируется в магнитном поле); ориентированный сетчатый полимер "помнит" свою исходную ориентационную структуру, заданную до сшивания.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы исследователи, работающие в области ЖК-полимеров, проявляют повышенный интерес к изучению сетчатых полимерных ЖК-систем.

Получение в 80-х годах ЖК-эластомеров [1] стимулировало появление ряда экспериментальных и теоретических работ, посвященных проблемам получения и исследования ЖК-полимерных сеток [2 - 16].

Возможность проявления высокоэластичности полимерных сеток в пределах существования ЖК-фазы безусловно ставит ряд очень важных вопросов, связанных с выяснением роли этой фазы и влияния степени ее упорядочения на характер высокоэластической деформации. Кроме того, не меньший интерес представляет и решение обратной задачи о том, как формирование сетчатой структуры в ЖК-полимерах сказывается на свойствах и поведении ЖК-фазы полимера при воздействии внешних ориентирующих полей.

При этом особый интерес представляет изучение ориентационного поведения таких систем с использованием внешних ориентирующих магнитных полей. Для получения достаточно высокого и стабильного по однородности магнитного поля, как показал опыт наших предыдущих исследований, наиболее удобно магнитное поле, создаваемое в ЯМР-спектрометрах. Следует подчеркнуть особое "удобство" метода ЯМР, когда в одном эксперименте магнитное поле, с одной

стороны, выступает как средство создания ориентационной структуры ЖК-полимера, а с другой стороны, метод ЯМР позволяет получать обширную информацию о характере и динамике молекулярного упорядочения, а также исследовать динамику релаксационных процессов в ЖК-фазе.

Что касается методов получения шитых ЖК-полимеров, то в большинстве опубликованных работ для синтеза полимерных ЖК-сеток чаще всего используют метод химического сшивания [14], который, однако, имеет ряд существенных недостатков. К их числу относится, например, частичное сохранение сшивающего бифункционального агента после реакции, оказывающего сильное влияние на поведение шитого ЖК-полимера при его дальнейшем исследовании.

В нашей работе для получения шитых ЖК-полимеров был применен метод радиационного сшивания полимеров [15, 16], лишенный указанного выше недостатка. Этот метод позволяет получать как неориентированные, так и ориентированные ЖК-полимерные сетки, сшивая в последнем случае образцы ЖК-полимеров, макроскопически ориентированные в магнитном поле; контролировать плотность полимерной сетки, варьируя продолжительность  $\gamma$ -облучения, а также получать полимерные ЖК-сетки, не загрязненные низкомолекулярными примесями.

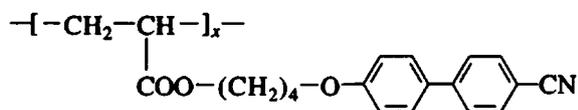
Цель настоящей работы – детальное исследование динамики переориентации ЖК-директора гребнеобразного ЖК-полимера, подвергнутого

$\gamma$ -облучению вплоть до образования сетчатой структуры. Существенное внимание уделено описанию метода получения макроскопически ориентированных сетчатых ЖК-полимеров

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объекты исследования

Объект исследования – поли{1-[4-(4-циан-4'-бифенилокси)бутилоксикарбонил]}этилен



синтезировали по методике [17].

Характеристики фракции полимера, использованного для радиационного облучения, следующие: температура перехода изотроп–нематическая фаза  $T_{NI} = 123.4^\circ\text{C}$ ; температура стеклования 56; средневязкостная молекулярная масса  $\bar{M}_\eta = 1.8 \times 10^5$ ; средневязкостная степень полимеризации  $\bar{P}_\eta = 560$ ; энтальпия перехода изотропная фаза–жидкий кристалл  $\Delta H = 1.1 \pm 0.1$  Дж/г. По данным поляризационной микроскопии и ДСК установлено, что полимер во всей температурной области существования жидкого кристалла образует нематическую мезофазу.

Полимер был подвергнут  $\gamma$ -облучению в широком интервале доз (0.1 - 2.0 МГр). Характеристики облученных ЖК-полимеров приведены в табл. 1.

### Приготовление образцов полимера для радиационного облучения

Образец полимера ( $\approx 60$  мг) помещали в стандартную ЯМР ампулу (диаметр 5 мм), дегазировали вакуумированием ( $10^{-3}$  мм рт. ст.), периодически нагревая образец до температуры изотропного расплава. После дегазирования ампулу с образцом полимера отпайвали под вакуумом.

Таблица 1. Характеристики  $\gamma$ -облученных полимеров

Доза, МГр	G, %	$\delta$	$\bar{M}_c \times 10^{-3}$	$\bar{P}_c$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$ ( $\pm 0.1$ )
0.90	10	1.12	160	500	57	1.1
1.22	30	1.50	120	370	58	1.0
1.35	60	1.68	107	330	60	1.0
1.50	90	1.87	96	300	60	1.0
2.00	100	2.50	72	224	61	1.0

Примечание. G – содержание гель-фракции;  $\delta$  – число сшивок, приходящееся на макромолекулу полимера;  $\bar{M}_c$  – средняя ММ участка цепи полимера между сшивками;  $\bar{P}_c$  – среднее число мономерных звеньев полимерной цепи между сшивками.

Для создания ориентированных ЖК-сеток использовали макроскопически ориентированные образцы ЖК-полимера. Исходную ориентационную структуру ЖК-полимера, близкую к монодоменной, создавали, медленно (0.5 град/мин) охлаждая образец из изотропного расплава в нематическую мезофазу в магнитном поле ЯМР спектрометра ( $H = 2.114$  Тл). Полученную ориентационную структуру ЖК-полимера сохраняли, охлаждая полимер ниже температуры стеклования. За качеством ориентации ЖК-полимера следили, регистрируя его широкополосные ПМР-спектры (рис. 1).

### $\gamma$ Облучение ЖК-полимера

Образцы ориентированного полимера облучали при комнатной температуре (что соответствует его стеклообразному состоянию) дозами от 0.1 до 2.0 МГр. Мощность кобальтового источника ( $^{60}\text{Co}$ )  $\gamma$ -излучения составляла 6.0 кГр/ч.

### Методы исследования

**Исследование переориентации директора на молекулярном уровне.** Характерной особенностью ЖК-соединений является способность ориентированного жидкого кристалла переориентироваться в магнитном поле с характерным временем переориентации  $\tau$ . Процесс переориентации директора необлученного, а также сшитого ЖК-полимера исследовали согласно методу [18], который позволяет определять характерное время переориентации  $\tau$ , вращательную вязкость  $\gamma_1$ , а также контролировать пространственное распределение директора в процессе переориентации (см. далее уравнения (1) и (2)).

**ЯМР спектроскопические исследования.** ПМР спектры снимали на спектрометре MSL-90 фирмы "Bruker", дооборудованном [18] специально сконструированным высокоточным гониометром для точной регистрации угловой зависимости  $F(\omega, \beta_i)$ , позволяющим контролировать угол поворота образца в магнитном поле с точностью  $0.06^\circ$ , системой внешней стабилизации магнитного поля по второму образцу, а также системой синхронизации момента поворота образца в поле с запуском импульсной программы. Суммарное время регистрации спектра  $\approx 0.5$  с.

Спектры угловой зависимости формы линии спектра  $F(\omega, \beta_i)$  записывали через каждые  $3^\circ - 6^\circ$ .

Температурные зависимости формы линии спектра регистрировали в интервале температур 430 - 350 К (рис. 1).

**Определение молекулярных масс.** ММ образца синтезированного полимера определяли вискозиметрическим методом. Измерения проводили с использованием капиллярного вискозиметра Уббелюде при  $30.0^\circ\text{C}$ , растворитель – смесь 1.2-дихлорэтана и ацетонитрила (4 : 1). ММ рассчитывали

по уравнению Марка–Куна–Хаувинка  $[\eta] = KM^\alpha$ , где  $K = (0.06 \pm 0.02) \times 10^{-3}$  дл/г и  $\alpha = 0.64 \pm 0.02$  [19].

Для расчета ММ полимера, облученного низкими дозами, использовали те же константы уравнения Марка–Куна–Хаувинка, что и для необлученного полимера, хотя константы  $K$  и  $\alpha$  могут изменяться с ростом дозы облучения и соответственно увеличением разветвленности полимера.

**Золь-гель анализ.** Об эффективности  $\gamma$ -облучения судили по доле растворимой фракции  $S$  (золь-фракции) в облученных образцах ЖК-полимера. Для этого проводили экстракцию образца облученного полимера в течение 40 ч смесью растворителей дихлорэтан : ацетонитрил = 4 : 1 при  $T = 50^\circ\text{C}$ . Концентрацию золя в навеске сшитого полимера определяли спектрофотометрически при  $\lambda = 295$  нм. На рис. 2 приведена зависимость содержания гель-фракции  $G$  от дозы облучения  $D$ .

Для количественной оценки процессов сшивания и деструкции при их одновременном протекании использовали формулу Чарлзби–Пиннера [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Характеристика процесса $\gamma$ -облучения

Как видно из результатов золь-гель-анализа (табл. 1), процесс  $\gamma$ -облучения приводит к сшиванию полимера и образованию полимерной сетки. Низкое значение отношения радиационно-химического выхода деструкции  $G(S)$  к радиационно-химическому выходу сшивания  $G(X)$  ( $G(S)/G(X) = 0.11$ ) свидетельствует о преимущественном протекании процесса сшивания в исследуемом полимере.

Таким образом, в результате  $\gamma$ -облучения нами получены сшитые полимерные системы двух типов: ориентированные полимерные сетки с различным содержанием гель-фракции  $G = 10 - 100\%$ , что соответствует дозам 0.90 - 2.0 МГр, и ориентированные облученные полимеры с  $G = 0$ , что соответствует дозам 0.1 - 0.7 МГр. Поэтому далее свойства облученных полимеров и полимерных сеток будут рассмотрены отдельно.

### Свойства облученных полимеров

**Растворы облученных полимеров.** На рис. 3 приведена зависимость характеристической вязкости для облученных полимеров от дозы облучения. Образование межмолекулярных связей в процессе  $\gamma$ -облучения приводит к росту характеристической вязкости и ММ облученного полимера. Наблюдаемый резкий скачок характеристической вязкости при дозе 0.6 МГр, соответствующий примерно двукратному увеличению ММ облученного полимера, и появление микрогелей в растворе при дозе 0.7 МГр указывают на образование в облученном полимере элементов трехмерной сетчатой структуры, что соответствует началу гелеобразования (доза гелеобразования  $R_g$ , опреде-

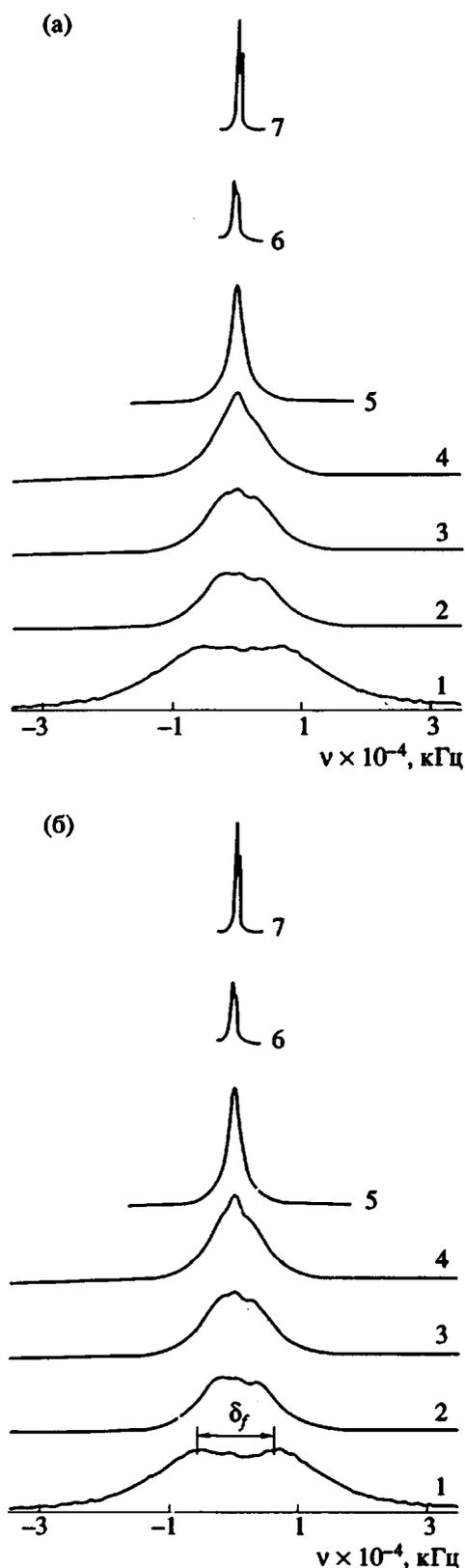


Рис. 1. ПМР спектры исходного необлученного ЖК-полимера 1 (а) и того же образца после облучения дозой 2.0 МГр (б). а:  $T = 367$  (1), 377 (2), 387 (3), 393 (4), 394 (5), 398 (6) и 430 К (7); б:  $T = 366$  (1), 376 (2), 386 (3), 392 (4), 393 (5), 397 (6) и 429 К (7).

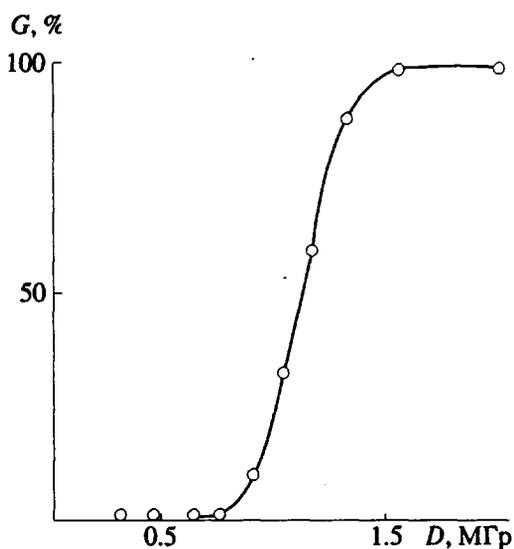


Рис. 2. Содержание нерастворимой гель-фракции  $G$  в облученных образцах ЖК-полимера в зависимости от величины дозы облучения.

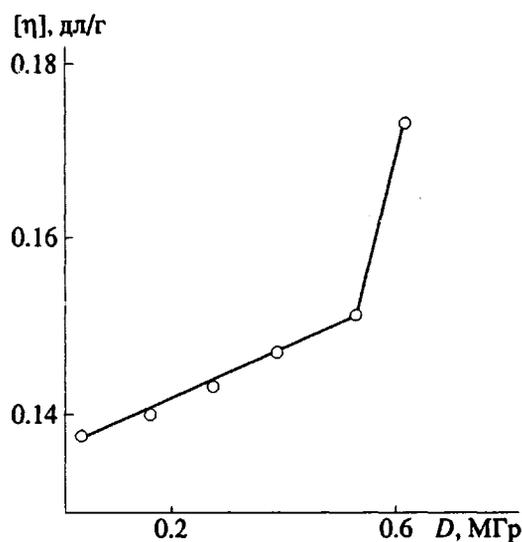


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости растворов ЖК-полимера от величины дозы  $\gamma$ -облучения полимера.

ленная из зависимости содержания гель-фракции от дозы, составила  $0.8 \pm 0.05$  МГр).

Динамика переориентации ЖК-директора в магнитном поле. Изучение процесса переориентации директора облученного ЖК-полимера в магнитном поле показало, что динамика переориентации директора удовлетворительно описывается в рамках монодоменной модели [18, 21, 22], выраженной уравнениями

$$\operatorname{tg} \beta = \operatorname{tg} \beta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1)$$

$$\tau = \gamma_1 / \Delta\chi H^2. \quad (2)$$

Здесь  $H$  – напряженность магнитного поля,  $\beta$  – угол между директором жидкого кристалла и магнитным полем,  $\Delta\chi$  – анизотропия объемной магнитной восприимчивости жидкого кристалла,  $\beta_0 = \beta_{t=0}$  – начальный угол между директором и магнитным полем.

Коэффициенты вращательной вязкости  $\gamma_1$  рассчитывали по формуле (2).

Характерное время переориентации директора  $\tau$  определяли из угла наклона прямых, соответствующих уравнению (1).

Температурная зависимость  $\Delta\chi$  для необлученного полимера была приведена в работе [22]. ЖК-фазы облученного полимера могут иметь различную упорядоченность и, следовательно, различную анизотропию магнитной восприимчивости. Для количественной оценки упорядоченности ЖК-фаз облученного полимера были измерены величины параметра ориентационного порядка  $S$ . Параметр порядка оценивали классическим способом [21] из величины дублетного расщепления ПМР спектров –  $\delta_f$  (рис. 1):  $S = \delta_f / A$ , где  $A = 25.6$  кГц.

Анализ температурных зависимостей параметра порядка для облученных полимеров (рис. 4) приводит к выводу об одинаковой упорядоченности ЖК-фаз для исходного и облученных полимеров. Поэтому во всех дальнейших расчетах значения  $\Delta\chi(T)$  для необлученного полимера считаются равными величинам  $\Delta\chi(T)$  для облученных полимеров.

На рис. 5 представлены данные по температурной зависимости отношения  $\gamma_1/S$  в координатах уравнения Аррениуса. Температурная зависимость коэффициентов вращательной вязкости хорошо описывается аррениусовской зависимостью. Наблюдается рост энергии активации  $E_a$  с увеличением дозы облучения полимера ( $E_a = 185 - 220$  кДж), аналогичный росту  $E_a$  с увеличением ММ исследованного полимера [22].

Зависимости величины  $\gamma_1/S$  от дозы облучения полимера представлены на рис. 6. Как видно, наблюдается практически линейный рост величины  $\gamma_1/S$  в зависимости от дозы облучения. Отклонение от линейности при дозе облучения полимера 0.7 МГр в совокупности с результатами изучения характеристической вязкости растворов облученного полимера свидетельствует о начале процессов гелеобразования в облученном полимере.

#### Сетчатые ЖК-полимеры

$\gamma$ -Облучение при значительно больших дозах ( $>0.9$  МГр) вызывает существенное увеличение доли нерастворимой гель-фракции. Образование сетчатого полимера сопровождается небольшим уменьшением температуры перехода нематик-изотроп ( $\approx 1$  К), а также некоторым повышением температуры стеклования с ростом экспонированной дозы  $\gamma$ -облучения (табл. 1).

Рассмотрим свойства полностью сшитого ЖК-полимера ( $G = 100\%$ ), что соответствует дозе облучения 2.0 МГр. При нагревании образца в магнитном поле ЯМР-спектрометра наблюдается плавление ЖК-мезофазы, при этом ПМР спектры изотропного расплава сетчатого полимера и изотропного расплава несшитого полимера оказываются идентичными (рис. 1). Таким образом, результаты исследования ПМР спектров свидетельствуют о том, что сшивание макромолекул ЖК-полимера и образование пространственной сетки химических связей во всем образце полимера не препятствуют плавлению мезогенных ЖК-фрагментов. Однако ввиду того, что протонные ЯМР-спектры не "чувствуют" цепь сетчатого ЖК-полимера, никаких данных о конформации цепи в процессе изотропизации ЖК-сетки этим методом мы получить не можем.

Проведенные исследования по динамике нематического директора показали, что директор сетчатого ЖК-полимера не переориентируется в магнитном поле. Так, при повороте образца на угол  $\beta_0 = 55^\circ$  по отношению к магнитному полю при температуре на 1 К ниже  $T_{NI}$  переориентация ЖК-директора не наблюдается в течение 40 ч (при данной температуре время переориентации  $\tau$  необлученного полимера  $< 1$  с). Иными словами, в сетчатых ЖК-полимерах с плотностью сшивки  $\delta > 1.87$  полностью блокируется ориентационная подвижность ЖК-директора.

В то же время для сетчатых ЖК-полимеров с  $1.12 < \delta < 1.68$  наблюдается частичная переориентация ЖК-директора. Однако изучение переориентации директора для образцов с указанными промежуточными значениями  $\delta$  осложняется тем, что кинетическая зависимость спектров ПМР (т.е. ПМР спектры, записанные в процессе переориентации ЖК-директора) представляет собой суперпозицию "переориентированного" спектра золь-фракции и не зависящего от времени спектра гель-фракции, соответствующего начальному углу ориентации. В рамках настоящей статьи мы не будем рассматривать эти данные ввиду экспериментальной трудности "разделения" спектров золь- и гель-фракции, что необходимо для их однозначной интерпретации.

Значительно более определенная информация была получена при исследовании сильносшитого ( $\delta = 2.5$ ) ориентированного образца ЖК-полимера. На данном сетчатом ориентированном ЖК-полимере был обнаружен эффект памяти ЖК-сетки [10, 11], который проявляется в сохранении высокого ориентационного порядка в мезофазе после

<sup>1</sup> Угол  $\beta = 55^\circ$  соответствует самому узкому спектру из угловой зависимости формы линии ЯМР-спектра  $F(\omega, \beta_i)$  (рис. 7), поэтому изменение пространственного распределения ЖК-директора, возникающее в процессе переориентации жидкого кристалла в магнитном поле, наиболее удобно наблюдать именно для данного начального угла поворота  $\beta_0$ .

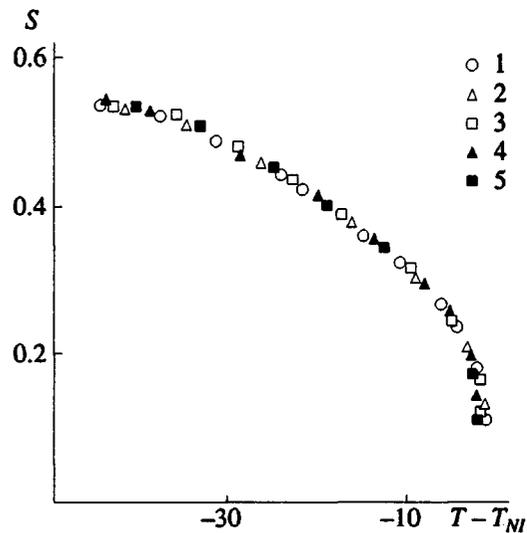


Рис. 4. Температурная зависимость параметра порядка  $S$  для исходного необлученного образца (1) и образцов, облученных дозами 0.1 (2); 0.3 (3); 0.5 (4) и 0.7 МГр (5).

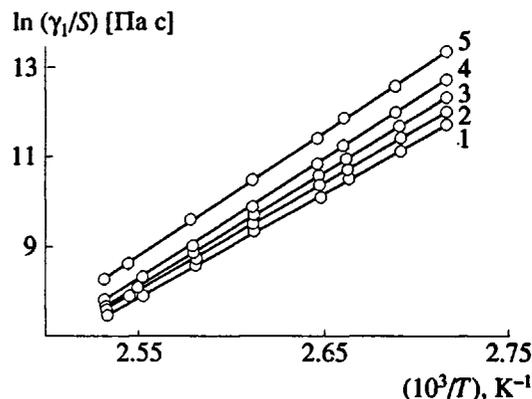


Рис. 5. Температурные зависимости отношения коэффициента вращательной вязкости  $\gamma_1$  к параметру порядка  $S$  в координатах уравнения Аррениуса для необлученного (1) и облученных ЖК-полимеров (2 - 5). Обозначения кривых указаны на рис. 4.

перехода сетчатого полимера из изотропного расплава в нематик в отсутствие ориентирующего внешнего поля. Сохранение высокого ориентационного порядка мезофазы фиксируется на основании проведенных исследований ПМР спектров. На рис. 7а представлена угловая зависимость  $F(\omega, \beta_i)$  формы линии спектра для необлученного полимера при  $T = T_{NI} - 20$  К, который был ориентирован по описанной выше методике. На рис. 7б представлена угловая зависимость формы линии спектра  $F^*(\omega, \beta_i)$  образца ориентированного сетчатого ЖК-полимера, который был переведен из перегретого изотропного состояния ( $T = T_{NI} + 40$  К = 434 К, отжиг в течение 10 ч) в мезофазу в отсутствие магнитного поля, и был помещен в ЯМР-спектрометр при той же приведенной температуре. Отсутствие

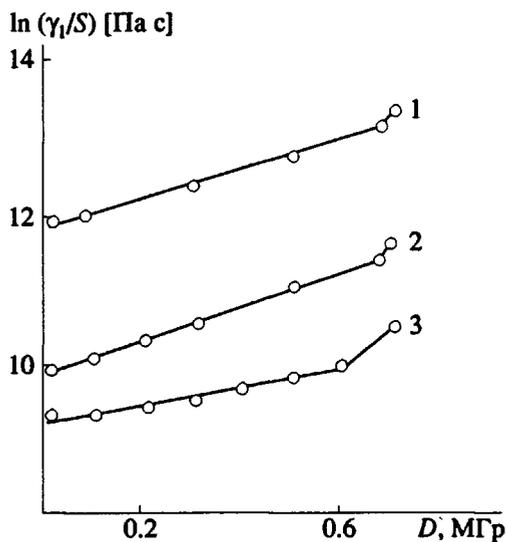


Рис. 6. Зависимость коэффициентов вращательной вязкости  $\gamma_1$  от дозы облучения полимера при 368 (1), 378 (2) и 383 К (3).

ориентационной подвижности ЖК-директора данного образца сетчатого полимера в магнитном поле гарантирует, что зарегистрированная ориентационная структура  $F^*(\omega, \beta_i)$  характеризует упорядоченность, которая обусловлена эффектом памяти ориентированной ЖК-сетки. Полное сходство полученных угловых зависимостей  $F(\omega, \beta_i) = F^*(\omega, \beta_i)$  указывает на то, что в процессе сшивания полимерного жидкого кристалла происходит

полная фиксация исходной ориентационной структуры, заданная полимеру перед облучением; сшивание ЖК-полимера в ориентированном состоянии приводит к появлению в образовавшейся ЖК-сетке эффекта памяти, который проявляется в спонтанной ориентации сетчатого полимера при переходе из изотропа в ЖК-мезофазу в отсутствие ориентирующего магнитного поля.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Однозначная интерпретация эффекта памяти предполагает четкое представление о конформационном состоянии основной цепи гребнеобразной ЖК-макромолекулы, которое непосредственно не следует из данных, полученных нами с применением метода ПМР спектроскопии. Тем не менее, воспользовавшись результатами малоуглового рассеяния нейтронов [23], можно представить себе гипотетическую картину того, что происходит при сшивании полимера ниже  $T_g$  и как это может сказаться на ориентационных свойствах сеток. Важно подчеркнуть, что речь идет об образцах с заранее заданной "монокристаллической" ориентацией ЖК-директора.

Как показано ранее [23], макромолекулы исследуемого нематического полимера в ЖК-фазе имеют форму анизотропного клубка (эллипсоида вращения), вытянутого в направлении директора таким образом, что отношение  $R_{\parallel}/R_{\perp} > 1$  (радиус инерции цепи параллельно  $R_{\parallel}$  и перпендикулярно  $R_{\perp}$  к директору) и возрастает по мере понижения

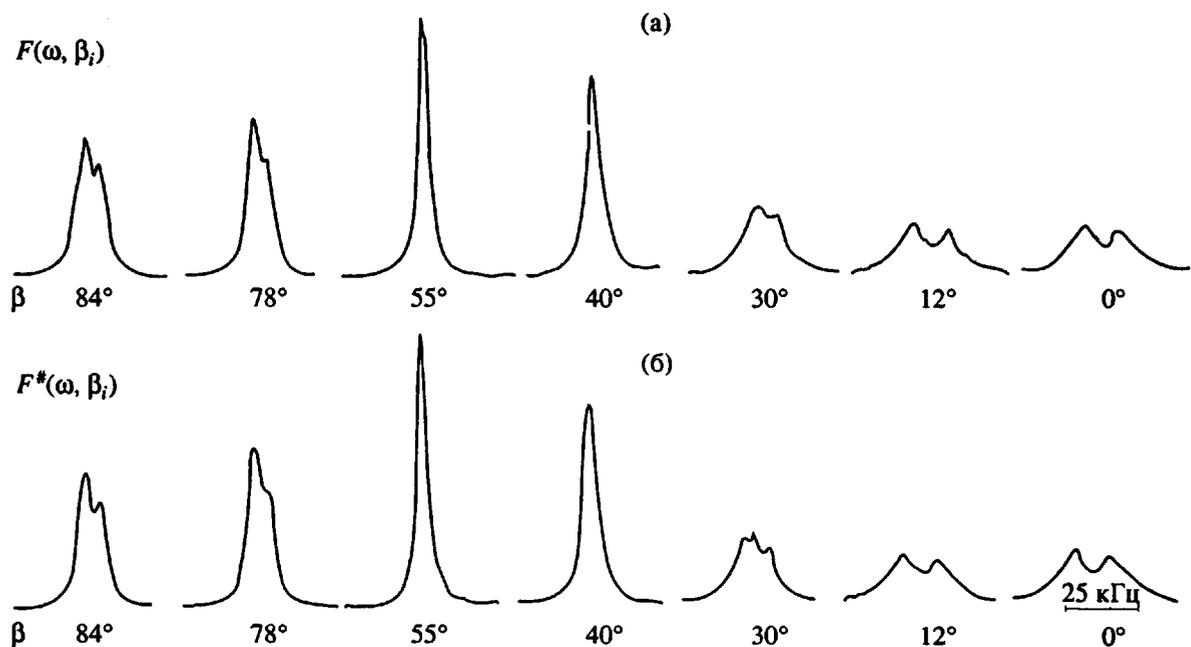


Рис. 7. Угловая  $F(\omega, \beta_i)$  зависимость формы линии ПМР спектров для исходного необлученного полимера 1, ориентированного в магнитном поле ЯМР спектрометра (температура измерения угловой зависимости  $T = T_{NI} - 20$  К) (а) и угловая  $F^*(\omega, \beta_i)$  зависимость формы линии ПМР спектров для образца ориентированного сетчатого ЖК-полимера (доза облучения – 2.0 МГр) после нагревания выше  $T_{NI}$  и последующего охлаждения до  $T = T_{NI} - 20$  К в отсутствие магнитного поля (б).

температуры, достигая величины 1.6 при комнатной температуре. Это означает, что, облучая образцы ниже  $T_g$ , мы фиксируем пространственную структуру анизотропных клубков, которая в свою очередь определяет ориентационное поведение макроскопически ориентированной ЖК-сетки в целом. Можно предполагать, что в отличие от линейного полимера анизотропное состояние сшитых клубков сохраняется при температуре просветления  $T_M$  и даже выше ( $R_{||}/R_{\perp} > 1$ ), создавая тем самым условия для ориентации мезогенных фрагментов сетчатого ЖК-полимера. Таким образом, в полностью сшитом ЖК-полимере ограниченная подвижность сшитых полимерных цепей приводит, с одной стороны, к блокированию ориентационной подвижности ЖК-мезофазы в целом (ЖК-директор не переориентируется в магнитном поле), а с другой стороны, анизотропные цепи индуцируют ориентацию мезогенных групп в одном предпочтительном направлении, которое было задано полимеру перед сшиванием (эффект памяти).

Предлагаемое объяснение эффекта памяти не является исчерпывающим. Для более полного понимания наблюдаемых закономерностей необходимо получить достоверную информацию о конформационном состоянии сшитых полимерных цепей в широком температурном интервале, включая область изотропного расплава; исследовать предпереходные явления в изотропной фазе, которая, вероятно, может рассматриваться как достаточно сложная система, состоящая из изотропно расположенных мезогенных групп и анизотропно сшитых макромолекул; расширить круг исследуемых сетчатых ЖК-полимеров, различающихся не только плотностью полимерной сетки, но и химическим строением как основной цепи, так и мезогенных фрагментов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Finkelmann H., Koch H.J., Rehage G.* // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1981. V. 2. P. 317.
2. *Schwarz J.* // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1985. V. 7. P. 21.
3. *Schatzle J., Finkelmann H.* // *Molec. Cryst. Liquid Cryst.* 1987. V. 142. P. 85.
4. *Zentel R., Benalia M.* // *Makromol. Chem.* 1987. B. 188. No. 3. S. 665.
5. *Mitchell G.R., Davis F.J., Ashman A.* // *Polymer.* 1987. V. 28. No. 4. P. 639.

6. *Gleim W., Finkelmann H.* // *Makromol. Chem.* 1987. B. 188. No. 6. S. 1489.
7. *Kaufhold W., Finkelmann H., Brand H.R.* // *Makromol. Chem.* 1991. B. 192. No. 11. S. 2555.
8. *Warner M.* // *Side Chain Liquid Crystal Polymers / Ed. by McArdle B.* Glasgow: Blackie and Son Ltd., 1989.
9. *Warner M., Gelling K.P., Vilgis T.A.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. No. 10. P. 4008.
10. *Киреев Е.В., Барматов Е.Б., Строганов Л.Б., Костромин С.Г., Тальрозе Р.В.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах". Ленинград, 1990. С. 105.
11. *Talroze R.V., Stroganov L.B., Shibaev V.P., Platé N.A.* // *Abstracts of Papers Summer European Liquid Crystal Conference.* Vilnius, 1991. V. 1. P. 72.
12. *Legge C.H., Davis F.J., Mitchell G.R.* // *J. Phys. France.* 1991. V. 1. P. 1253.
13. *Küpfer J., Finkelmann H.* // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1991. V. 12. P. 717.
14. *Gleim W., Finkelmann H.* // *Side Chain Liquid Crystal Polymers / Ed. by McArdle B.* Glasgow: Blackie and Son Ltd., 1989.
15. *Talroze R.V., Gubina T.I., Shibaev V.P., Platé N.A.* // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1990. V. 11. P. 67.
16. *Губина Т.И., Тальрозе Р.В., Дакин В.И., Шмакова Н.А., Шibaев В.П., Платэ Н.А., Сухов Ф.Ф.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1988. Т. 30. № 12. С. 920.
17. *Костромин С.Г., Шibaев В.П., Платэ Н.А.* А. с. 887574 СССР // Б.И. 1981. № 45.
18. *Stroganov L.B., Prokhorov A.N., Galiullin R.A., Kireev E.V., Shibaev V.P., Platé N.A.* // *Polymer Sci. USSR.* 1992. V. 34. No. 1. P. 89.
19. *Губина Т.И.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988.
20. *Чарлзби А.* Ядерные излучения и полимеры. М.: 1962.
21. *Де Женн П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
22. *Барматов Е.Б., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шibaев В.П., Платэ Н.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. № 2. С. 162.
23. *Noirez K., Keller P. et al.* (private communication).

# A Study of LC Director Dynamics in an Oriented Cross-Linked Liquid-Crystalline Polymer

E. B. Barmatov\*, **L. B. Stroganov**, R. V. Tal'roze\*\*, and V. P. Shibaev\*

\**Moscow State University, Moscow, 119899 Russia*

\*\**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117812 Russia*

**Abstract** – A method for preparation of oriented cross-linked LC polyacrylates is suggested by  $\gamma$ -irradiation of LC polyacrylates, preliminarily oriented in a magnetic field. Wide-band H NMR spectroscopy was used to examine the dynamics of director orientation in the samples. At small  $\gamma$ -irradiation doses, the experimentally observed kinetics of LC director reorientation is described within the framework of the monodomain model; both the characteristic time of LC director reorientation and rotational viscosity increased with an increase in exposure time to  $\gamma$ -irradiation until the onset of network formation. Formation of a spatial network within the entire sample of an oriented LC polymer results in the loss of orientational mobility of the mesophase in the magnetic field (the LC director does not realign in the magnetic field); the oriented cross-linked polymer retains the orientational structure that existed in the polymer before cross-linking.