

УДК 541.64:532.135

## КОЭФФИЦИЕНТЫ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА<sup>1</sup>

© 1997 г. Е. Б. Барматов, Н. И. Бойко, В. П. Шибаев

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 01.07.96 г.  
Принята в печать 18.09.96 г.

Методом широкополосной ПМР-спектроскопии исследована кинетика переориентации директора гребнеобразного ЖК-полиакрилата в магнитном поле. Монодоменний механизм переориентации директора выполняется для различных начальных углов поворота образца полимера в магнитном поле  $\beta_0 \leq \pi/4$ . Температурные зависимости коэффициентов вращательной вязкости удовлетворительно описываются в рамках уравнения Вильямса–Ландела–Ферри; выполняется следующее соотношение между  $T_0$  и температурой стеклования:  $T_0 \equiv T_g - 75$  К. Исследован температурный ход вращательной вязкости вблизи температуры стеклования. Показано, что переориентация ЖК-директора замораживается ниже температуры  $T^* = T_g + (30 \pm 2)$  К. Зависимость коэффициентов вращательной вязкости от ММ полимера описывается степенной зависимостью; показатель степени линейно возрастает с понижением температуры от 0.76 до 1.70. Параметр ориентационного порядка исследованного гребнеобразного ЖК-полимера не зависит от длины полимерной цепи.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование динамического поведения полимерных жидкких кристаллов в магнитном поле представляет несомненный интерес. Одним из главных параметров, определяющих поведение ЖК-полимеров в магнитном поле, являются коэффициенты вращательной вязкости. Ясно, что цепное строение полимерных жидкких кристаллов должно приводить к появлению некоторых особенностей переориентации ЖК-директора, вызванных именно цепным строением макромолекул. Уже первые исследования [1–3] показали, что вращательная вязкость ЖК-полимеров на много порядков превышает значения, известные для низкомолекулярных жидкких кристаллов, и соответствует сдвиговой вязкости полимерных расплавов [1, 4]. Это свидетельствует о том, что в процессе поворота ЖК-полимера мезогенные группы вовлекают в движение полимерные цепи, динамика которых и определяет высокую вязкость полимерных ЖК-систем.

В последние годы появилось значительное число работ [5–26], посвященных количественному исследованию вращательной вязкости ЖК-полимеров, как для линейных, так и для гребнеобразных ЖК-систем. В то же время основной объем

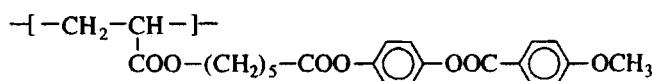
исследований сосредоточен в области изучения разбавленных растворов ЖК-полимеров в низкомолекулярных жидкких кристаллах [14–26], для которых экспериментально определены не только коэффициенты вращательной вязкости, но и анизотропия размеров цепей в нематической фазе.

Несмотря на очевидную важность изучения вращательной вязкости нематических растворов, исследование ориентационного поведения ЖК-полимеров в массе имеет самостоятельный интерес. К сожалению, за десятилетний период, прошедший со времени первых публикаций [1–3], посвященных динамике ЖК-полимеров в магнитном поле, большинство поставленных вопросов ждут своего ответа. В первую очередь требует всестороннего изучения обнаруженное различие механизма переориентации гребнеобразных и линейных ЖК-полимеров. Так, для линейных ЖК-полимеров существенное влияние на механизм переориентации ЖК-директора оказывает величина начального угла поворота образца в магнитном поле [2, 5–7]. Этого не наблюдается для ЖК-полимеров с боковыми мезогенными группами [9–12]. Следующим открытый вопросом является установление характера зависимости вращательной вязкости от ММ полимеров.

Для решения поставленных выше задач необходимо существенно расширить круг исследуемых объектов, различающихся типом мезогенной группы, жесткостью полимерной цепи, а также

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33820) и Программы Европейского Сообщества (contract ERBCITDCT 940062).

ММ. В настоящей работе методом широкополосной ПМР-спектроскопии исследована динамика переориентации в магнитном поле фракций гребнеобразного ЖК-полиакрилата



Исследования проведены в широком интервале температур, в том числе вблизи температуры стеклования. На основании полученных данных найдена температурная зависимость коэффициентов вращательной вязкости и параметра порядка.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый в работе полимер получали радикальной полимеризацией соответствующего мономера в бензоле, инициатор ДАК. Синтез мономера осуществляли по методике [27]. Полимер был расфракционирован методом дробного осаждения (в качестве растворителя использовали бензол; осадитель метанол) и далее дегазирован в вакууме при температуре, на 20–30 К превышающей температуру просветления. Основные характеристики полученных фракций полимера приведены в таблице.

Молекулярно-массовые характеристики фракций полимера определяли методом ГПХ (GPS, "Waters-401"), используя рефрактометрический детектор и три колонки ( $10^4$ ,  $10^5$ ,  $10^6$ ). Растворитель ТГФ ( $T = 30^\circ\text{C}$ ). Расчет ММР проводили с помощью интегратора ("Data Modul 730"); калибровка – по ПС.

Микрокалориметрические исследования осуществляли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы "Mettler TA-4000" (скорость нагревания 10 град/мин). Микроскопические измерения проводили на поляризационном микроскопе "ПОЛАМ-Р-211", снабженном нагревательной системой "Mettler FP-82".

ПМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре MSL-90 фирмы "Bruker", дооборудованном специально сконструированным высокоточным гoniометром для точной регистрации угловой зависимости  $F(\omega, \beta_i)$ . Это позволило контролировать угол поворота образца в магнитном поле с точностью  $0.06^\circ$ . Кроме того, использовали систему внешней стабилизации магнитного поля по второму образцу и систему синхронизации момента поворота образца в поле с запуском импульсной программы. Суммарное время регистрации спектра  $\sim 0.5$  с. Стандартный температур-

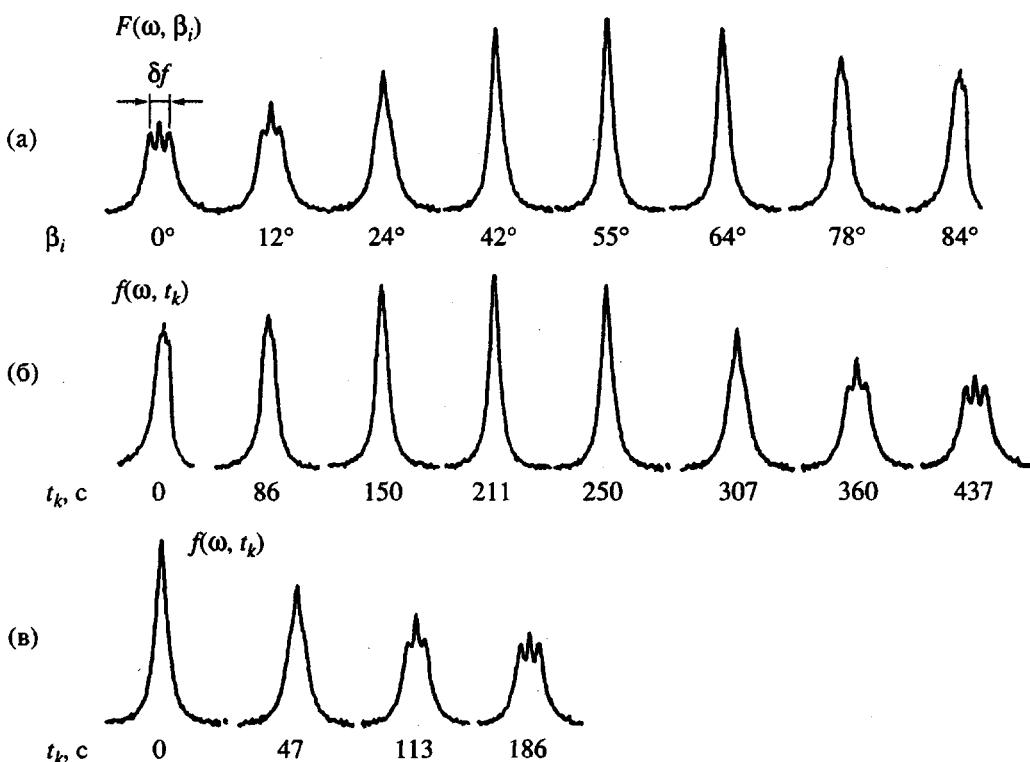


Рис. 1. Угловые (а) и кинетические (б, в) зависимости формы линии ПМР-спектров первой фракции полимера при 357 К для различных значений угла поворота  $\beta_0 = 84^\circ$  (б),  $\beta_0 = 36^\circ$  (в).

## Фазовое поведение и молекулярно-массовые характеристики фракций гребнеобразного ЖК-полимера

| Фракция, № | $\bar{P}_n$ | $\bar{M}_n$       | $\bar{M}_w$       | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ | $T_g, ^\circ\text{C}$ | Фазовые переходы*, $^\circ\text{C}$ |
|------------|-------------|-------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| 1          | 16          | $6.9 \times 10^3$ | $9.0 \times 10^3$ | 1.3                   | 18                    | $I 130 N 54 N_B$                    |
| 2          | 25          | $1.4 \times 10^4$ | $1.9 \times 10^4$ | 1.4                   | 25                    | $I 136 N 54 N_B$                    |
| 3          | 45          | $1.9 \times 10^4$ | $2.9 \times 10^4$ | 1.5                   | 26                    | $I 139 N 54 N_B$                    |

\*  $I$  – изотропный расплав,  $N$  – нематическая фаза,  $N_B$  – нематическая  $B$ -фаза,  $T_g$  – температура стеклования.

ный блок позволяет контролировать температуру в пределах 300–450 К с точностью 1 К.

Регистрацию угловой зависимости  $F(\omega, \beta_i)$  проводили следующим образом. Образец ориентированного ЖК-полимера быстро поворачивали на угол  $\beta_i$  и синхронно с окончанием поворота запускали импульсную программу, обеспечивающую регистрацию спектра. После окончания регистрации спектра образец возвращали в исходное положение и выдерживали в этом положении в течение времени, необходимого для полной релаксации угла между директором и полем. Далее измерения повторяли для других значений  $\beta_i$  (рис. 1а). Спектры угловой зависимости  $F(\omega, \beta_i)$  измеряли через каждые 3°–6°.

Для регистрации поворота директора или, иначе, кинетической зависимости  $f(\omega, t_k)$  формы линии ПМР-спектра быстро поворачивали образец ориентированного ЖК-полимера на некоторый начальный угол  $\beta_0$  вокруг оси, перпендикулярной направлению поля, одновременно включая отсчет времени. После чего регистрировали серию ЯМР-спектров  $f(\omega, t_k)$  в различные моменты времени  $t_k$ .

Подбор фазы и нулевой линии сериальных спектров (кинетических, угловых и температурных зависимостей), а также процедура их сравнения реализованы в виде программ для ЭВМ ASPECT-3000 на спектрометре MSL-90.

Образцы полимера для ЯМР исследований готовили следующим образом. Образец полимера (100 мг) помещали в стандартную ЯМР-ампулу (диаметр 5 мм), дегазировали вакуумированием ( $10^{-3}$  мм рт. ст.) и запаивали под вакуумом. Ориентацию полимера задавали медленным охлаждением (1 град/мин) из изотропного расплава в нематическую мезофазу в магнитном поле ЯМР-спектрометра ( $H = 2.1$  Тл).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Исследование механизма переориентации ЖК-директора в магнитном поле и определение характеристического времени переориентации  $\tau$  образца ЖК-полимера*

Характерные времена переориентации директора полимерного жидкого кристалла определяли, используя метод ПМР-спектроскопии [10, 28] широких линий, который основан на регистрации и последующем анализе двух серий ПМР-спектров. Первую серию (спектры кинетической зависимости  $f(\omega, t_k)$ ) регистрировали в ходе переориентации ЖК-директора в магнитном поле ЯМР-спектрометра после быстрого поворота ампулы с предварительно ориентированным образцом ЖК-полимера на некоторый начальный угол  $\beta_0$  вокруг оси, перпендикулярной направлению поля. Вторую серию ПМР-спектров, так называемую угловую зависимость формы линии ПМР-спектров  $F(\omega, \beta_i)$ , регистрировали при различных углах поворота  $\beta_i$  ориентированного образца относительно магнитного поля.

Для каждого из спектров, зарегистрированных в различные моменты времени в процессе поворота директора  $f(\omega, t_k)$ , подбирали наиболее близкий (по критерию наименьших квадратов) спектр угловой зависимости  $F(\omega, \beta_i)$ . Если при этом точно выполняется условие

$$F(\omega, \beta_i) = f(\omega, t), \quad (1)$$

то можно утверждать, что переориентация проходит через ту же последовательность состояний, как и при повороте образца как целого на соответствующие углы  $\beta_i$  (ориентационная структура сохраняется в процессе переориентации); угол между директором образца и магнитным полем в момент времени  $t$  равен  $\beta_i$ .

Удовлетворительное выполнение реальных угловых и кинетических зависимостей ПМР-спектров условию уравнения (1) позволяет осуществить переход от кинетической зависимости

ПМР-спектров к кинетике поворота директора  $\beta(t)$ , которая в рамках монодоменной модели переориентации описывается уравнениями

$$\operatorname{tg} \beta = \operatorname{tg} \beta_0 \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

$$\tau = \gamma_1 / \Delta \chi H^2 \quad (3)$$

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

При описании динамики переориентации нематических жидкых кристаллов в магнитном поле обычно оперируют моделью монодоменной переориентации. При этом динамическое поведение жидкого кристалла характеризуют единственным коэффициентом вращательной вязкости. Помимо монодоменного, или, иначе, гомогенного механизма переориентации ЖК-директора, в литературе рассматривается также иной механизм, когда поворот ЖК-директора совершается по смешанному механизму, включающему, собственно, деформацию кручения (так называемое "чистое" течение), и деформацию продольного изгиба, приводящую к массопереносу. Возникающие во времени периодические искажения ориентации директора приводят к тому, что часть образца переориентируется через области с более низким значением фактора упорядоченности. Для описания переориентации по механизму "обратных потоков" авторы [6, 7] использовали другое, более сложное уравнение, в которое входят несколько коэффициентов Лесли.

Теми же авторами обнаружено, что оба рассмотренных механизма переориентации реализуются для одних и тех же образцов ЖК-полимера с мезогенными группами в основной цепи, причем переход от одного механизма к другому происходит при увеличении угла поворота ЖК-директора в магнитном поле  $\beta_0$ . Так, для начального угла поворота ( $\beta_0 < \pi/4$ ) реализуется монодоменный механизм, а для значения  $\beta_0 \geq \pi/4$  переориентация осуществляется по смешанному механизму.

Для исследования механизма переориентации ЖК-директора в исследуемом полимере были исследованы кинетические зависимости формы линии ПМР-спектра для различных значений начального угла поворота образца в магнитном поле. Различия между моделями проявляются при начальных углах от  $45^\circ$  до  $90^\circ$ . В связи с этим в наших экспериментах выбрали следующие значения углов:  $36^\circ$  и  $84^\circ$ .

На рис. 1а представлены угловые зависимости ПМР-спектров  $F(\omega, \beta)$  для первой фракции полимера. Ниже приведены серии ПМР-спектров  $f(\omega, t_k)$ , полученные в ходе переориентации ЖК-директора для различных начальных углов поворота  $\beta_0 = 36^\circ$  и  $84^\circ$ . Сравнение спектров кине-

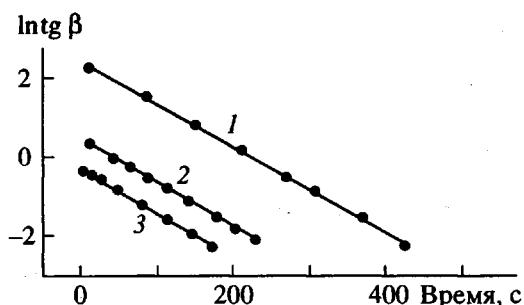


Рис. 2. Зависимость угла поворота директора от времени для первой фракции ЖК-полимера при различных начальных углах поворота  $\beta_0$  в координатах уравнения (2).  $\beta_0 = 84^\circ$  (1),  $54^\circ$  (2) и  $36^\circ$  (3).  $T = 357$  К,  $\tau = 84$  с.

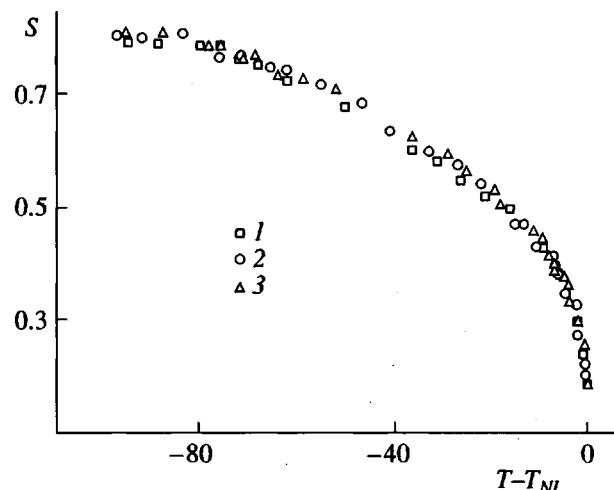


Рис. 3. Температурная зависимость параметра порядка фракций гребнеобразного ЖК-полимера. Цифры на рисунке соответствуют номерам фракций.

тических серий со спектрами калибровочной угловой зависимости показало их практически полное совпадение, что свидетельствует о выполнении условий уравнения (1).

На рис. 2 представлены зависимости угла поворота директора от времени в координатах уравнения (2). Как видно, сохраняется линейный характер зависимости для всех значений угла  $\beta_0$ , а рассчитанные времена переориентации  $\tau$  оказываются одинаковыми в рамках экспериментальной погрешности метода (4%). Все это указывает на монодоменный механизм переориентации ЖК-директора исследованного гребнеобразного ЖК-полимера, независимо от величины начального угла поворота  $\beta_0$ . Аналогичный характер линейных зависимостей  $\beta(t)$  наблюдали для всех исследованных фракций полимера. Таким образом, анализ угловых и кинетических зависимостей формы линии ПМР-спектра позволяет заключить, что переориентация ЖК-директора

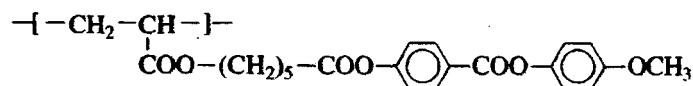
всех фракций гребнеобразного ЖК-полимера совершаются по монодоменному механизму, а величина начального угла не влияет на характер переориентации ЖК-директора и значения характеристических времен переориентации  $\tau$ .

**Температурная зависимость коэффициентов вращательной вязкости  $\gamma_1$**

Коэффициенты вращательной вязкости рассчитывали по уравнению (3), в которое входят

напряженность магнитного поля (2.114 Тл), характерное время переориентации директора  $\tau$  и анизотропия объемной магнитной восприимчивости  $\Delta\chi$ .

Мольную анизотропию диамагнитной восприимчивости  $\Delta\chi_a = \Delta\chi S$  исследованного полимера принимали равной  $\Delta\chi_a$  его структурного аналога [11], различающегося лишь ориентацией сложноэфирной группы между ароматическими фрагментами мезогенной группы



Параметр порядка фракций ЖК-полимера оценивали обычным способом из величины дублетного расщепления широкополосного ПМР-спектра (рис. 1а)

$$S = \delta_f/A,$$

где  $A$  – величина дублетного расщепления ПМР-спектра в случае идеальной ориентации ЖК-директора в магнитном поле, для исследованного ЖК-полимера  $A = 23.94$  кГц [29].

Анализ температурных зависимостей параметра порядка для трех фракций гребнеобразного ЖК-полимера (рис. 3) приводит к выводу об одинаковой упорядоченности различных фракций нематического полимера, ориентированного внешним магнитным полем. Полученные результаты подтверждают результаты наших предыдущих исследований, выполненные для ЖК-полиакрилатов с различной химической природой мезогенного фрагмента [10–12], а именно, независимость качества ориентационной структуры от длины полимерной цепи гребнеобразных ЖК-полимеров.

На рис. 4 приведены температурные зависимости отношения  $\gamma_1/S$  для первой, второй и третьей фракций ЖК-полимера. Как видно, значения коэффициентов вращательной вязкости изменяются в очень широком интервале: от 400 Па с (в области, близкой к температуре просветления) до  $1.8 \times 10^6$  Па с (вблизи температуры стеклования).

Штриховая линия на рис. 4 описывает температурную зависимость вращательной вязкости в рамках уравнения Вильямса–Ландела–Ферри

$$\gamma_1 \propto S \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (4)$$

Наблюдается удовлетворительное описание температурной зависимости вязкости для всех фракций полимера в рамках данной теории. Зна-

чения параметра  $B$  и температуры  $T_0$  для фракций полимера приведены ниже.

| Фракция   | 1               | 2               | 3               |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $T_0$ , К | $220 \pm 9$     | $219 \pm 7$     | $222 \pm 6$     |
| $B$ , К   | $2.85 \pm 0.02$ | $2.66 \pm 0.03$ | $2.43 \pm 0.03$ |

Для фракций полимера найдена следующая связь между температурой стеклования и температурой  $T_0$ , имеющей смысл нижнего гипотетического предела температуры стеклования (при  $T_0$  полностью исчезает неравновесная часть свободного объема):  $T_0 = T_g - 75$  К, что хорошо согласуется с данными, полученными для обычных гибкоцепных полимеров [30] и линейных ЖК-полимеров [2].

В заключение данного раздела рассмотрим поведение ЖК-полимера вблизи перехода в стеклообразное состояние. Хорошо известно, что при приближении к температуре стеклования все макроскопические движения ЖК-директора замораживаются, т.е. вязкость полимера стремится к определенному пределу, соответствующему вязкости твердого стеклообразного тела. Однако до настоящего времени отсутствуют систематические исследования хода зависимости вращательной вязкости  $\gamma_1$  в области, близкой к  $T_g$ . Отсутствие подобных исследований объясняется, по-видимому, высокой вязкостью ЖК-полимеров, а следовательно, и длительностью эксперимента по измерению  $\gamma_1$  (для измерения вращательной вязкости полимера порядка  $10^6$  Па с необходимо ~20 ч непрерывного эксперимента) или ограниченной возможностью самой методики в измерении больших значений вращательной вязкости  $\gamma_1$ . Наш эксперимент показал, что для всех исследованных фракций полимера в области, примыкающей к температуре стеклования, вязкостные свойства хорошо описываются уравнением (4), а при некоторой температуре  $T^*$  ЖК-полимер вообще не переориентируется в

магнитном поле. Температуры  $T^*$  для трех фракций ЖК-полимера приведена ниже.

| Фракция          | 1   | 2   | 3   |
|------------------|-----|-----|-----|
| $T^*, \text{ К}$ | 323 | 326 | 328 |

Температура  $T^*$  растет с повышением ММ полимера, и для исследованных фракций выполняется закономерность  $T^* = T_g + (30 \pm 2) \text{ К}$ .

Замораживание молекулярной подвижности ЖК-директора в исследуемом полимере при охлаждении ниже некоторой критической температуры  $T^*$  теоретически может быть вызвано двумя причинами. В первом случае, как уже отмечено выше, это может быть следствие уменьшения свободного объема с понижением температуры, т.е. связано с переходом полимера в стеклообразное состояние. Вторая возможная причина рассматриваемого явления может быть связана со структурной перестройкой в ЖК-полимере. Так, при длительном отжиге образца полимера при комнатной температуре происходит формирование нематической  $B$ -фазы  $N_B$  (таблица), которая характеризуется плотной (по-видимому, гексагональной) упаковкой мезогенных фрагментов [27] макромолекул. Ранее было показано, что директор  $N_B$ -фазы не переориентируется в магнитном поле [29, 31, 32]. Однако для исследованных фракций полимера время отжига, необходимое для образования  $N_B$ -фазы, достаточно велико (~2 месяца), что много больше времени реального физического эксперимента по изучению переориентации образцов в магнитном поле. Таким образом, за время проведения даже самого длительного эксперимента (~40 ч) в исследованных образцах нематическая  $B$ -фаза не образуется. Поэтому замораживание ориентационной подвижности в исследованных ЖК-полимерах мы объясняем первой из указанных выше причин.

#### Зависимость вращательной вязкости от ММ полимеров

Изучение влияния ММ на вязкость полимеров относится к числу основных теоретических и практических вопросов реологии полимеров. Тем не менее в литературе имеется ограниченное число исследований, рассматривающих влияние ММ гребнеобразных ЖК-полимеров на величину вращательной вязкости [10–13].

Рассмотрим влияние ММ на вращательную вязкость исследуемого ЖК-полимера в рамках уравнения

$$\gamma_1 \propto SM^\alpha \quad (5)$$

На рис. 5 в логарифмических координатах представлены зависимости  $\gamma_1$  от ММ для различ-

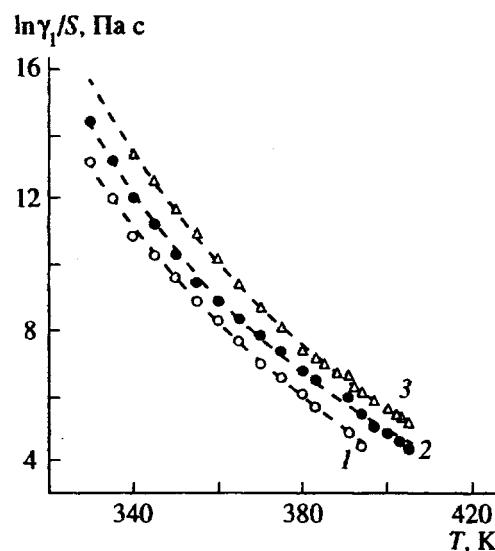


Рис. 4. Температурные зависимости отношения коэффициентов вращательной вязкости  $\gamma_1$  к параметрам порядка  $S$  для различных фракций нематического полимера. Цифры у кривых соответствуют номерам фракций. Точки – экспериментальные данные. Штриховые линии – описание экспериментальных данных в координатах уравнения (4).

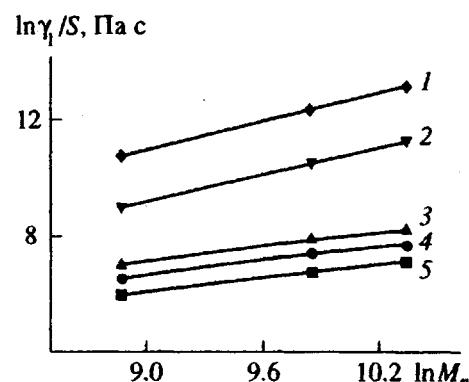


Рис. 5. Зависимость коэффициентов вращательной вязкости  $\gamma_1$  полимера от его ММ при 340 (1), 350 (2), 370 (3), 375 (4) и 380 К (5).

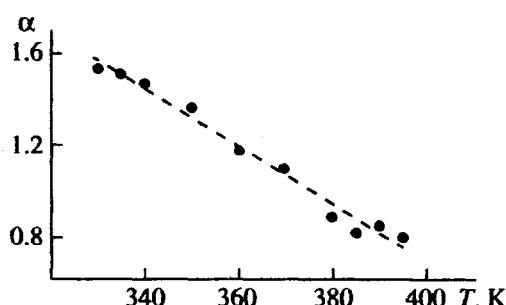


Рис. 6. Температурная зависимость показателя степени  $\alpha$  в уравнении (5).

ных температур. Зависимость  $\gamma_1(M)$  носит степенной характер, что позволяет оценить значения показателя степени  $\alpha$ . Как видно из рис. 6, наблюдается линейный рост  $\alpha$  с понижением температуры.

Результаты настоящей работы хорошо согласуются с данными, полученными ранее для гребнеобразных ЖК-полиакрилатов [10–12] и полиметакрилатов [13], что позволяет выявить некоторую закономерность влияния ММ полимеров на вращательную вязкость ЖК-расплава. Так, для всех исследованных полимеров зависимость вращательной вязкости от длины полимерной цепи близка к линейной ( $\alpha = 0.6\text{--}2.2$ ), а показатель степени  $\alpha$  увеличивается с понижением температуры.

## ВЫВОДЫ

Динамика переориентации ЖК-директора трех фракций гребнеобразного ЖК-полиакрилата описывается в рамках монодоменной модели. Монодоменный характер переориентации, а также характерные времена переориентации ЖК-директора не зависят от начального угла поворота образца в магнитном поле.

Параметр порядка исследованного гребнеобразного ЖК-полимера не зависит от длины полимерной цепи.

Температурная зависимость коэффициентов вращательной вязкости фракций ЖК-полимера удовлетворительно описывается в координатах уравнения Вильямса–Ландела–Ферри. Показано, что ниже температуры  $T^{\#} = T_g + (30 \pm 2)$  К ЖК-полимер не переориентируется в магнитном поле.

Зависимость коэффициентов вращательной вязкости от ММ полимера описывается степенной зависимостью. Показатель степени  $\alpha$  линейно растет (0.70–1.7) с понижением температуры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пискунов М.В., Олоновский А.Н., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 6. С. 1396.
- Esnault P., Volino F., Martins A.F., Kumar S., Blumstein A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 153. № 1. P. 143.
- Moore J.S., Stupp S.I. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 2. P. 282.
- Blumstein A., Thomas O., Kumar S. // J. Polym Sci., Polym. Phys. 1986. V. 24. № 1. P. 27.
- Klein T., Xi Yun Hong, Esnault P., Blumstein A., Volino F. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 9. P. 3731.
- Goncalves L.N., Casquilho J.P., Figueirinhas J., Cruz C., Martins A.F. // Liq. Cryst. 1993. V. 14. № 5. P. 1485.
- Esnault P., Casquilho J.P., Volino F., Martins A.F., Blumstein A. // Liq. Cryst. 1990. V. 7. № 5. P. 607.
- Anwer A., Windle A.H. // Polymer. 1991. V. 32. № 1. P. 103.
- Киреев Е.В., Строганов Л.Б., Губина Т.И., Костромин С.Г., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 261.
- Shibaev V.P., Barmatov E.B., Stroganov L.B. Modern Topics in Liquid Crystals – from Neutron Scattering to Ferroelectricity / Ed. by Buka A. Singapore: World Scientific, 1993. P. 73.
- Рогунова М.А., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 46.
- Барматов Е.Б., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 165.
- Штилле В., Штробл Г.Р. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1771.
- Pashkovsky E.E., Litvina T.G., Kostromin S.G., Shibaev V.P. // J. phys. II France. 1992. V. 2. № 8. P. 1577.
- Pashkovsky E.E., Litvina T.G. // J. phys. II France. 1992. V. 2. № 2. P. 521.
- Пашковский Е.Э., Литвина Т.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 736.
- Pashkovsky E., Litvina T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 1818.
- Matoussi H., Veyssie M. // J. phys. France. 1989. V. 50. P. 99.
- Weill C., Casagrande C., Veyssie M., Finkelmann H. // J. Phys. 1986. V. 47. № 5. P. 887.
- Casagrande C., Veyssie M., Weill C., Finkelmann H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. V. 92. (Letters). P. 49.
- Casagrande C., Fabre P., Veyssie M., Weill C. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1984. V. 113. P. 193.
- Matoussi H., Ober R., Veyssie M., Finkelmann H. // Europhys. Lett. 1986. V. 2. № 3. P. 233.
- Matoussi H., Veyssie M., Casagrande C., Guedea M.A., Finkelmann H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 144. P. 211.
- Matoussi H., Ober R. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 6. P. 1809.
- Seiberle H., Stille W., Strobl G. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 7. P. 2008.
- Chen F.-L., Jamieson A.M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 24. P. 6576.
- Фрейдзон Я.С., Бойко Н.И., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 4. С. 934.
- Строганов Л.Б., Прохоров А.Н., Галиуллин Р.А., Киреев А.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 146.
- Барматов Е.Б. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1995.
- Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980.
- Shibaev V.P., Barmatov E.B., Grishtein J.E., Boiko N.I., Freidzon Ya.S. // Abstrs of the 35th Intern. IUPAC Symp. on Macromolecules. Akron, 1994.

## The Rotational Viscosity Coefficients of a Comb-Shaped Liquid Crystalline Polymer

E. B. Barmatov, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev

*Department of Chemistry, Moscow State University, Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract**—The kinetics of director reorientation of comb-shaped LC polyacrylate in the magnetic field was studied by wide-line  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. The monodomain mechanism of director reorientation holds true for various initial rotation angles of a polymer sample in the magnetic field  $\beta_0 \leq \pi/4$ . The temperature dependences of rotational viscosity coefficients are well described by the Williams–Landel–Ferry equation; the following relationship between  $T_0$  and the glass transition temperature holds true:  $T_0 \equiv T_g - 75$  K. The temperature dependence of rotational viscosity near the glass transition temperature was studied. Reorientation of the LC director was shown to be frozen at temperatures below  $T^* = T_g + (30 \pm 2)$  K. The dependence of rotational viscosity coefficients on molecular mass is described by an exponential law; in this case, with decreasing temperature, the power index linearly increases from 0.76 to 1.70. For the comb-shaped LC polymer studied, the orientational order parameter is independent of the length of the polymer chain.