

УДК 541.64:539.199

ДИНАМИКА ОРИЕНТАЦИИ НЕМАТИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА И ЕГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДОБАВКОЙ¹

© 2002 г. В. В. Андропов*, Е. Б. Барматов**, В. П. Шибаев**, А. П. Филиппов*

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр. 31

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

Поступила в редакцию 09.07.2000 г.

Принята в печать 01.02.2002 г.

Методом пороговых переходов Фредерикса в магнитном поле исследована динамика процессов ориентации в термотропной нематической фазе гребнеобразных функционализированных сополимеров и их водородно связанных ЖК-смесей с низкомолекулярными немезогенными добавками. Показано, что образование в нематическом полимере водородных связей приводит к резкому увеличению его вязкости и энергии активации. Скорость ориентационных процессов в нематических водородно связанных полимерных системах определяется реализацией в них, главным образом межмолекулярных водородных связей, причем их решающее значение в динамических процессах характерно даже для ЖК-полимеров, в которых доминируют внутримолекулярные водородные связи.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время повышенный интерес вызывают полимерные ЖК-системы, построенные за счет специфических нековалентных взаимодействий. Это обусловлено новыми возможностями регулирования свойств мезофазы и возможностями построения новых типов надмолекулярных структур. Весьма перспективным при этом оказывается использование водородных связей. Их главные преимущества – высокая стабильность, простота приготовления смесей, отсутствие в них микрофазового расслоения в широких интервалах составов и внешних условий.

В недавно опубликованных работах [1–6] нами представлены результаты исследований ориентационных и равновесных упругих свойств гребнеобразных функционализированных ЖК-сополимеров и их водородно связанных ЖК-смесей с низкомолекулярными пиридин содержащими добавками. Обра-

зование водородных связей в сополимерах и смесях приводит к формированию новых водородно-связанных мезогенных групп и соответственно к изменению оптических и ориентационно упругих характеристик жидкого кристалла. Причем в сополимерах характер этих изменений в значительной степени определяется тем, образуются ли в них внутри- или межмолекулярные водородные связи [2, 3]. Тип водородных связей зависит от строения полимера, а именно, от длины гибкого фрагмента, отделяющего функциональную кислотную группу от основной цепи. В сополимерах с коротким спейсером реализуются преимущественно внутримолекулярные связи, в сополимерах с длинным – образуются главным образом межмолекулярные водородные связи, причем их число увеличивается при удлинении спейсера.

В смесях происходит образование новых мезогенных групп за счет водородных связей между молекулами добавки и кислотными группами функционального компонента сополимеров [1, 4–6]. При переходе от сополимеров к смесям и при повышении концентрации низкомолекулярной добавки средний параметр порядка S нематической фазы уменьшается, что обусловлено меньшей ориента-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32943).

E-mail: afil@mail.macro.ru (Филиппов Александр Павлович).

ционной упорядоченностью молекул добавки по сравнению с мезогенными группами полимерной матрицы [4–6]. С другой стороны, для ЖК-смесей обнаружено увеличение отношения K_3/K_1 констант упругости продольного и поперечного изгибов, связанное с образованием новых длинных водородно связанных мезогенных групп [1, 4–6].

Как известно, гидродинамические характеристики термотропных ЖК-полимеров в значительной степени определяются как длиной макромолекул, так и их конформацией в нематическом расплаве. Следовательно, образование в гребнеобразных функционализованных ЖК-сополимерах и их ЖК-смесях с низкомолекулярными добавками водородных связей может существенным образом изменить динамику ориентационных процессов.

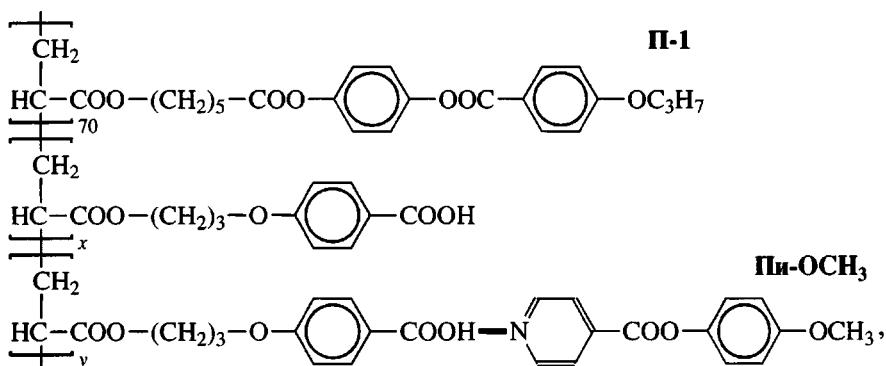
Действительно, внутримолекулярные водородные связи приводят к увеличению жесткости основной цепи сополимеров и соответственно к изменению конформации макромолекул, повышению асимметрии их формы. Последнее, безусловно, должно сказать на значении коэффициента вращательной вязкости γ_1 полимерного нематика и скорости переориентации директора в магнитном поле.

Еще больших изменений можно ожидать при реализации межмолекулярных водородных связей. Образование даже одной такой связи на каждые две макромолекулы приводит к формированию надмолекулярной структурной единицы с молекулярной массой M , в 2 раза превосходящей ММ полимера.

Соответственно, поскольку $\gamma_1 \sim M^b$, величина вращательной вязкости γ_1 должна сильно увеличиваться. Если в каждой макромолекуле реализуется больше, чем одна межмолекулярная связь, то можно говорить о формировании ЖК водородно связанный сетки. Чем больше межмолекулярных водородных связей образуется в полимере, тем больше узлов имеет сетка и тем больше увеличивается вязкость полимерного жидкого кристалла.

При добавлении к сополимерам низкомолекулярных пиридин-содержащих добавок происходит, пусть иногда и незначительное [4, 5], перераспределение системы водородных связей полимерной матрицы. Разрушение внутримолекулярных, а тем более межмолекулярных водородных связей, а также образование новых водородно связанных мезогенных групп существенным образом изменяет молекулярные параметры ЖК-вещества – структуру макромолекул, их жесткость и конформацию, ММ. Очевидно, что эти изменения должны сказать на скорости процессов переориентации директора жидкого кристалла в магнитном поле.

Цель настоящей работы – проследить влияние состава водородно связанных ЖК-смесей полимеров с низкомолекулярными добавками на динамику текстурных превращений в их нематической фазе под действием магнитного поля. Для этого методом пороговых переходов Фредерикса исследованы смеси ($\Pi-1 + \text{Пи}-\text{OCH}_3 \times y$) гребнеобразного сополимера ($\Pi-1$) с низкомолекулярной пиридин содержащей добавкой ($\text{Пи}-\text{OCH}_3$):



где $x + y = 30$ мол. %. Концентрация добавки y варьировалась от 0 до 23 мол. %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез функционализованного ЖК-сополимера $\Pi-1$ описан в работе [2]. Молекулярно-массовые характеристики полимера определены методом ГПХ

(“Knauer”) с использованием ПС-стандарта: $M_w = 5.8 \times 10^3$ и $M_w/M_n = 1.35$. Температуры стеклования T_g и фазового перехода изотропный расплав – нематик T_{I-N} для изучавшихся сополимера $\Pi-1$ и ЖК-смесей определены методами ДСК (дифференциальный сканирующий калориметр фирмы “Mettler”, скорость нагревания 10 град/мин) и по-

ляризационной микроскопии. Значения T_g и T_{I-N} приведены в таблице. Введение в полимерную матрицу немезогенной добавки практически не оказывается на значениях T_{I-N} и T_g .

Для изучения динамики ориентационных процессов использовали классический метод пороговых переходов Фредерикса в магнитном поле [7, 8], особенности применения которого к ЖК-полимерам описаны в работах [9, 10]. Исследовали плосковогнутые слои нематика. Исследуемое вещество помещали в зазор между плоской и сферической поверхностью кварцевых стекол. Однородно ориентированные гомеотропные слои жидкого кристалла получали, обрабатывая поверхности стекол концентрированной серной кислотой. Под действием магнитного поля, приложенного перпендикулярно директору, в нематике возникают ориентационные упругие деформации – нарушения поля директора. Деформации фиксировали оптическим методом, наблюдая исследуемый образец в параллельном пучке поляризованного света.

Значения отношения эффективной вращательной вязкости к удельной диамагнитной анизотропии $\gamma_1^*/\Delta\chi$ определяли, анализируя изменения во времени поляризационно-микроскопических картин после резкого изменения напряженности деформирующего магнитного поля. Величину и температурную зависимость диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$ оценивали по методу, подробно рассмотренному в работе [10]. При этом диамагнитную анизотропию полностью ориентированного нематика $\Delta\chi_0$ определяли, используя выводы работы Цветкова [11], в которой показано, что ее величина определяется главным образом вкладом сильно анизотропных структурных единиц (в случае исследованных ЖК-смесей – анизотропией фениленовых и пиридиновых циклов). Температурные зависимости параметра порядка S , и диамагнитной анизотропии $\Delta\chi$ получали по методу Халлера [12], используя данные по двойному лучепреломлению смесей [6].

Необходимо также отметить, что для исследованных ЖК-смесей удалось получить только гомеотропную текстуру. Соответственно, экспериментально определены значения вязкости при деформации продольного изгиба γ_1^* – так называемой bend-вязкости или эффективной вращательной вязкости [8]. Вследствие гидродинамического течения, вызванного ориентационной деформацией продольного изгиба, величина определяемой вязкости γ_1^* меньше значений истинного коэффициента вращательной вязкости γ_1 и сильно зависит

Температуры фазовых переходов и энергии активации ориентационных процессов W водородно связанных ЖК-смесей П-1 + Пи-ОСН₃ × y

y , мол. %	T_g , К	T_{I-N} , К	W , кДж/моль
0	314	370	139
4.7	315	371.5	126
10.1	319	369	119
14.9	312	371	116
23.3	318	368	111

от напряженности H магнитного поля. При анализе и обсуждении экспериментальных результатов мы используем только значения вязкости γ_1^* , полученные путем экстраполяции зависимости $\gamma_1^*(H)$ к значениям относительной напряженности магнитного поля $H/H_c \rightarrow 1$, где H_c – критическое магнитное поле в переходе фредерикса [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 для некоторых из исследованных водородно связанных ЖК-смесей представлены зависимости кажущейся вращательной вязкости γ_1^* от абсолютной температуры T . Значения коэффициента γ_1^* , полученные для П-1 + Пи-ОСН₃ × y , достаточно велики. Даже вблизи фазового перехода изотропный расплав – нематический жидкий

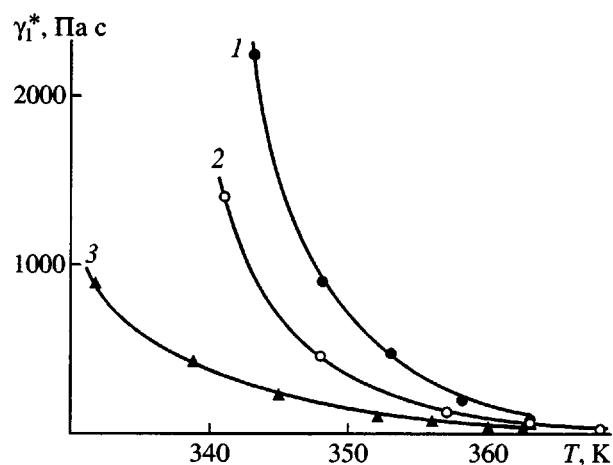


Рис. 1. Температурные зависимости кажущейся вращательной вязкости γ_1^* для водородно связанных ЖК-смесей П-1 + Пи-ОСН₃ × y при концентрациях добавки $y = 0$ (1), 10.1 (2) и 23.3 мол. % (3).

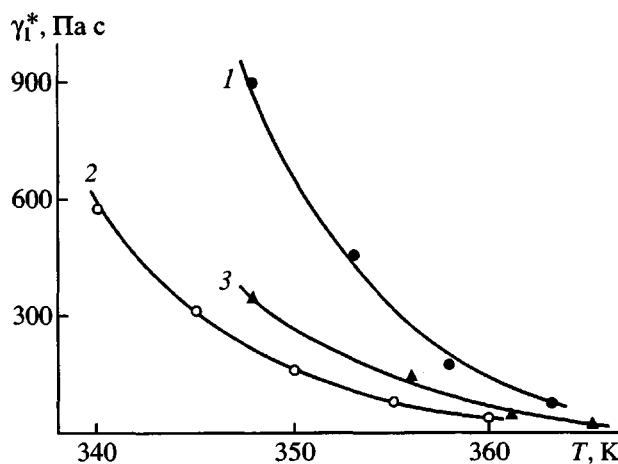


Рис. 2. Зависимости γ_1^* от T для П-1 (1), ПА-ФБ [13] (2) и ПМС-ФБ [14] (3).

криSTALL величина γ_1^* заметно превышает 10 Па с, что на два порядка выше типичных значений вращательной вязкости для низкомолекулярных жидкокристаллов. При понижении температуры вязкость γ_1^* исследованных смесей очень быстро возрастает, достигая при $T \sim (T_{I-N} - 30)$ К нескольких тысяч Па с.

Значения γ_1^* для сополимера П-1 интересно сравнить с соответствующими величинами для обычных гребнеобразных полимеров, в которых водородное связывание отсутствует. Чтобы количественное сопоставление вязкостей было корректным, сравниваемые полимеры, во-первых, должны иметь достаточно близкое строение, по крайней мере, желательно, чтобы совпадала структура их мезогенных ядер. Во-вторых, должны быть близки их ММ. Наконец, по возможности должны совпадать температурные интервалы существования нематической фазы или хотя бы температуры T_{I-N} . К сожалению, среди полимеров, для которых опубликованы результаты исследований динамических свойств и известны значения вращательной вязкости, число объектов, в какой-то мере удовлетворяющих названным условиям (фенилбензоатные мезогенные группы, $M \sim 1 \times 10^4$ и $T_{I-N} \sim 370$ К), крайне ограничено.

Наиболее близкие характеристики имеет фракция 3 гребнеобразного полимера акрилового ряда (ПА-ФБ), исследованного в работе [13]: $M = 4390$ и $T_{I-N} = 401$ К. Значения и температурные зависимости вращательной вязкости для П-1 и ПА-ФБ сопоставлены на рис. 2. Видно, что при всех температурах точки, соответствующие сопо-

лимеру П-1, лежат гораздо выше точек для ПА-ФБ. Коэффициенты вязкости γ_1^* для П-1 в 2–10 раз превосходят соответствующие величины для ПА-ФБ, причем различие увеличивается при понижении температуры.

На рис. 2 приведены также данные для метилсилоксанового ЖК-полимера с боковыми фенилбензоатными мезогенными группами (ПМС-ФБ) [14]: $M \sim 3.5 \times 10^4$ и $T_{I-N} \sim 385$ К. Можно было бы ожидать, что при близких температурах T вращательная вязкость ПМС-ФБ будет более чем на порядок превосходить величины γ_1^* для исследованного нами сополимера П-1, вследствие большой ММ гребнеобразного ПМС-ФБ. Однако этого не наблюдается. При высоких температурах значения вращательной вязкости сравниваемых полимеров почти совпадают, а при $T < 360$ К величина γ_1^* для П-1 становится заметно больше, вращательной вязкости ПМС-ФБ, и, как и в предыдущем случае, при понижении T различие увеличивается.

Таким образом, при близких температурах и ММ значения коэффициента γ_1^* для гребнеобразного функционализированного сополимера П-1 оказываются заметно больше величин вязкости для обычных гребнеобразных полимеров. Этот факт, вероятно, можно связать с изменением конформации макромолекул и характера их упаковки в ЖК-расплаве в результате образования водородных связей. Причем увеличение значений γ_1^* может быть обусловлено как внутри-, так и межмолекулярным водородным связыванием. Прояснить роль обоих механизмов в замедлении ориентационных процессов помогает изучение концентрационных зависимостей коэффициента вязкости γ_1^* и энергии активации W ориентационных процессов смесей П-1 + Пи-ОСН₃ × y .

На рис. 3а для ряда температур T представлены зависимости вращательной вязкости γ_1^* смесей П-1 + Пи-ОСН₃ × y от концентрации добавки y . При всех температурах самые большие значения γ_1^* получены для чистого сополимера П-1. Введение в полимерную матрицу молекул добавки Пи-ОСН₃ и увеличение концентрации последней сопровождается достаточно быстрым уменьшением коэффициента γ_1^* . При этом изменение вязкости водородно связанных ЖК-смесей оказывается тем сильнее, чем ниже их температура. Данный факт иллюстрирует рис. 3б, на котором приведены зависимости отношения $(\gamma_1^*)_y / (\gamma_1^*)_{y=0}$

от концентрации добавки y . Здесь $(\gamma_1^*)_y$ – коэффициент вязкости ЖК-смеси П-1 + Пи-ОСН₃ × y при концентрации добавки y , $(\gamma_1^*)_{y=0}$ – вязкость нематической фазы чистого сополимера П-1. Видно, что коэффициент γ_1^* для ЖК-смеси с $y = 23.3$ мол. % в 3–6 раз меньше величин γ_1^* для П-1.

Влияние водородного связывания в смесях П-1 + Пи-ОСН₃ × y прослеживается и при анализе изменения вращательной вязкости с температурой. На рис. 5 для ряда исследованных смесей приведены аррениусовские зависимости:

$$\gamma_1 \sim S^2 \exp(W/T) \quad (1)$$

Экспериментальные точки группируются около прямых, наклон которых определяет энергию активации ориентационных процессов W . Значения W приведены в таблице. Наиболее существенным представляется тот факт, что энергия активации W достаточно сильно зависит от состава смесей, уменьшаясь при увеличении концентрации добавки. Значение W для чистого сополимера П-1 в 1.5 раза превосходит соответствующие величины для линейных полиэфиров [10, 15] и гребнеобразных полимеров [9, 14]. Для смесей П-1 + Пи-ОСН₃ × y с наибольшим содержанием добавки $y = 23.3$ мол. % значение энергии активации приближается к W для обычных нематических полимеров [9, 10, 14, 15]. Следовательно, разрушение водородных связей, ускоряя ориентационные процессы, сопровождается также уменьшением энергии активации W .

В полимерной матрице П-1 превалируют внутримолекулярные водородные связи [2, 3]. Однако их разрушение не может привести к наблюдаемому изменению вращательной вязкости. Действительно, замена связи между кислотной группой и карбонилом сложноэфирной группы на связь между кислотной группой и молекулой пиридина, содержащей добавки, двояко оказывается на значениях коэффициента γ_1^* , как повышая, так и уменьшая их.

Рассмотрим сначала влияние изменения жесткости. Во-первых, разрушение цикла около основной цепи (рис. 5б, 5в), увеличивает гибкость макромолекул П-1 [16]. С другой стороны, присоединение молекул Пи-ОСН₃ к макромолекулам П-1 несколько повышает жесткость основной цепи последних, поскольку при этом увеличивается число массивных боковых групп (рис. 5в) [16]. Систематические исследования конформационного поведения молекул жесткоцепных и в частности гребнеобразных полимеров в разбавленных рас-

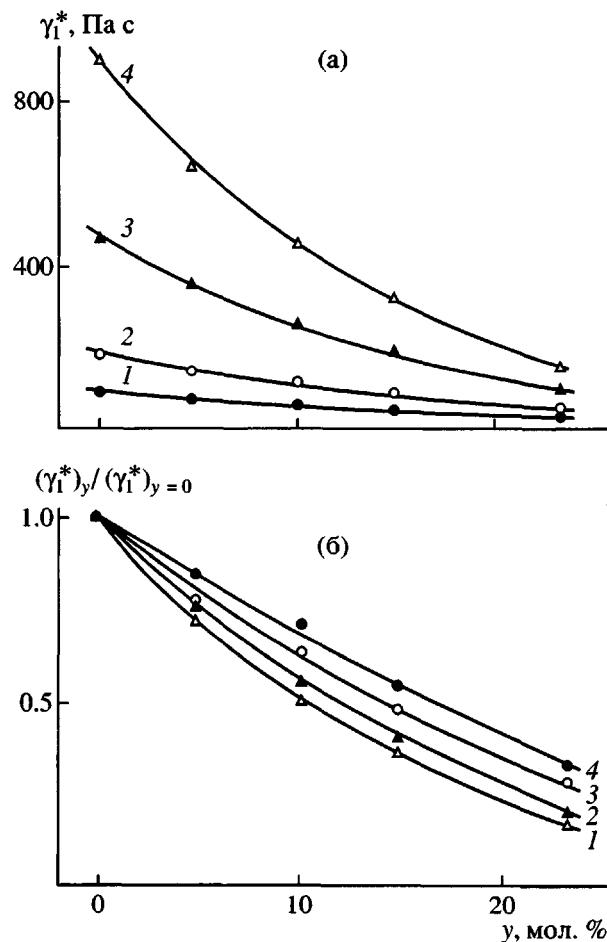


Рис. 3. Зависимости кажущейся вращательной вязкости γ_1^* (а) и отношения $(\gamma_1^*)_y / (\gamma_1^*)_{y=0}$ (б) водородно связанных ЖК-смесей П-1 + Пи-ОСН₃ × y от концентрации добавки при 363 (1), 358 (2), 353 (3) и 348 К (4).

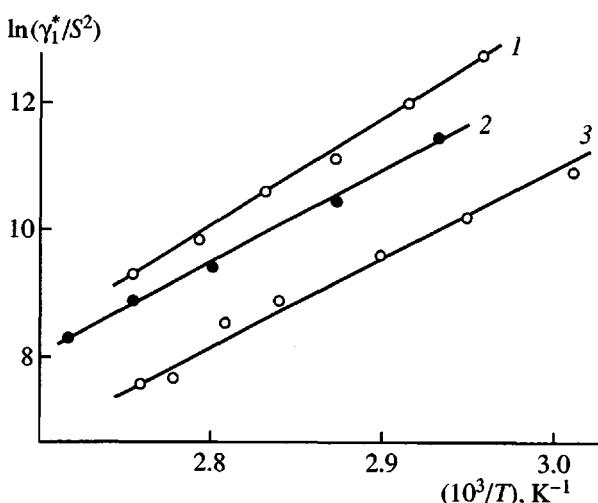


Рис. 4. Зависимости отношения γ_1^*/S^2 от обратной температуры П-1 для ЖК-смесей П-1 + Пи-ОСН₃ × y при концентрациях добавки $y = 0$ (1), 10.1 (2) и 23.3 мол. % (3).

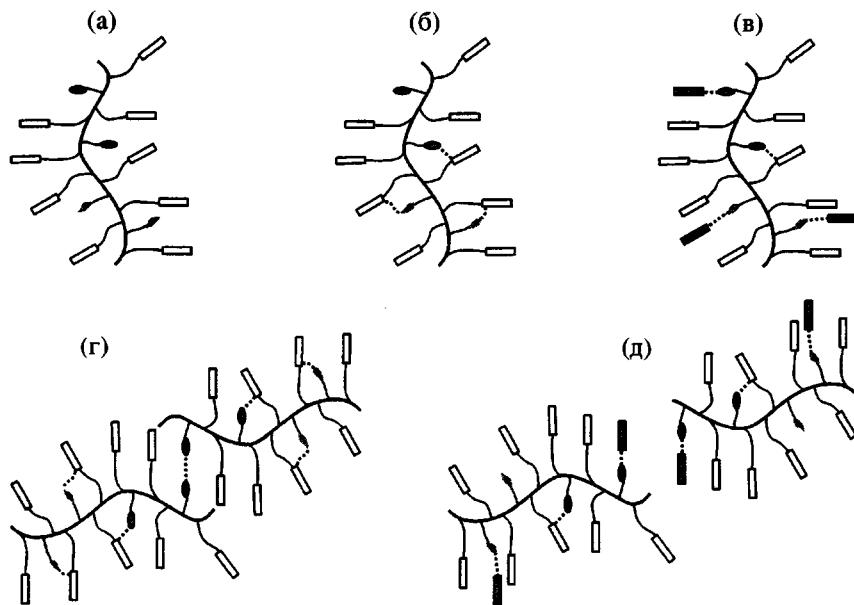


Рис. 5. Схема водородных связей и упаковки макромолекул исследованных ЖК-систем: а – гребнеобразный сополимер, в котором водородное связывание отсутствует; б – сополимер, в котором образуются только внутримолекулярные водородные связи; в – смесь такого сополимера с низкомолекулярной добавкой; г – сополимер, в котором образуется небольшое число межмолекулярных водородных связей; д – его смесь с низкомолекулярной добавкой.

творах [16] показали, что неполная циклизация основной цепи не сопровождается существенным увеличением ее жесткости, поскольку гибкость макромолекулы сополимера определяется гибкостью его наименее жесткого компонента. Например, в рамках модели аддитивности гибостей

$$1/A_{\Sigma} = \sum (x_i/A_i), \quad (2)$$

где A_{Σ} и A_i – длина сегмента Куна макромолекулы сополимера и молекулярных цепей каждого его компонента, соответственно, а x_i – доля этого компонента. Следовательно, при переходе от сополимера, в котором водородные связи отсутствуют (рис. 5а), к сополимеру, в котором в результате внутримолекулярного водородного связывания около основной цепи образуются циклические структуры (рис. 5б), жесткость макромолекул увеличится достаточно слабо. Оценка показывает, что при полной “циклизации” (все кислотные группы образуют водородные связи с карбонилом сложноэфирной группы мезогенного ядра) жесткость возрастает не более чем на 10%.

Соответственно, уменьшение жесткости основной цепи П-1 в результате разрушения внутримолекулярных водородных связей при переходе от сополимера к смеси будет меньше 10%. С другой стороны, и увеличение жесткости П-1 за счет присоединения молекул Пи-ОСН₃ к функциональному компоненту (рис. 5в) также будет не-

велико, поскольку обычно при удлинении незначительной части боковых цепей полужестких гребнеобразных полимеров гибкость их основной цепи изменяется слабо [16]. Таким образом, не будет большой ошибкой предположить, что изменения жесткости макромолекул П-1, происходящее при переходе от сополимера к смеси, компенсируют друг друга. Соответственно, изменения жесткости практически не скажутся на вращательной вязкости ЖК-системы.

Рассматривая разрушение только внутримолекулярных водородных связей, следует учитывать и то обстоятельство, что присоединение молекул Пи-ОСН₃ x у к кислотной группе сополимера приводит к увеличению средней ММ комплекса П-1 + Пи-ОСН₃ x у (рис. 5в). Это должно сопровождаться возрастанием вязкости жидкого кристалла. Данное изменение можно оценить, используя соотношение, связывающее вращательную вязкость ЖК-полимера с его ММ

$$\gamma_1 \sim M^b \quad (3)$$

Анализ литературных данных показывает, что для гребнеобразных нематических полимеров в интервале температур 335 K < T < 370 K значения показателя степени b в соотношении (3) лежат в пределах 1.6–2.5 [13, 17–19]. Если все молекулы Пи-ОСН₃ присоединились к кислотным группам сополимера, то при концентрации добавки $y =$

= 23.3 мол. % ММ жидкого кристалла увеличивается на ~15%. Следовательно, его вращательная вязкость γ_1^* должна возрасти на примерно ~25–40%, а не уменьшиться, как мы наблюдаем экспериментально (рис. 1 и 3).

Разрушение межмолекулярных водородных связей между кислотными группами функциональных компонентов П-1 и замена их на связи кислотных групп сополимера с молекулами добавки (рис. 5г, 5д) приводят к значительно большим изменениям вязкости. Рассмотрим случай, когда число таких связей невелико. Именно такая ситуация, вследствие стерических ограничений, имеет место для исследованного нами сополимера П-1 (рис. 5г) [2, 3]. В таких условиях разрушение даже небольшого числа межмолекулярных водородных связей приводит к сильному уменьшению ММ (рис. 5д). Например, разрушение в среднем на одну макромолекулу всего 0.5 связи может привести к уменьшению ММ в 2 раза. Соответственно, принимая во внимание возможные значения параметра b , можно ожидать при этом уменьшения коэффициента вращательной вязкости γ_1^* жидкого кристалла в 2.5–6 раз.

Когда число межмолекулярных водородных связей в системе велико, можно говорить о водородно связанной ЖК-сетке. В этих условиях разрушение межмолекулярных водородных связей приводит к увеличению расстояния между узлами сетки и также должно сопровождаться быстрым уменьшением коэффициента вращательной вязкости. Например, подобные изменения динамических характеристик были обнаружены при исследовании гребнеобразных нематических полимеров, образование надмолекулярных спиральных структур в которых происходит под воздействием γ -облучения. При появлении сшивок в таких ЖК-системах, процессы переориентации сильно замедляются. При этом повышение дозы γ -облучения, т. е. увеличение числа сшивок и соответственно, уменьшение расстояния между узлами, сопровождается возрастанием значений вращательной вязкости γ_1 и энергии активации W [18].

Итак, исследования динамики пороговых переходов Фредерикса в магнитном поле показали, что образование водородных связей связей в функционализованных ЖК-сополимерах приводит к резкому изменению динамических характеристик их нематической фазы: наблюдается увеличение его вязкости γ_1^* и энергии активации релаксационных процессов W .

Скорость ориентационных процессов в нематических водородно связанных полимерных сис-

темах определяется в основном формированием в них межмолекулярных водородных связей, точнее, связей между макромолекулами. Причем решающее значение межмолекулярных водородных связей в динамических процессах характерно даже для ЖК-систем, в которых доминируют внутримолекулярные водородные связи.

При переходе от функционализованных сополимеров к их ЖК-смесям с низкомолекулярными немезогенными добавками происходит перераспределение системы водородных связей полимерной матрицы. Это сопровождается ускорением процессов переориентации в ЖК-системе, и динамические характеристики водородно связанной полимерной смеси с наибольшей концентрацией добавки, т. е. когда большинство водородных связей матрицы разрушено, приближаются к характеристикам обычных полимерных нематиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barmatov E.B., Filippov A.P., Andreeva L.N., Barmatova M.A., Kremer F., Shibaev V.P. // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 20. № 10. P. 521.
2. Филиппов А.П., Андреева Л.Н., Барматов Е.Б., Барматова М.В., Grande S., Kremer F., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 487.
3. Filippov A.P., Andreeva L.N., Barmatov E.B., Barmatova M.V., Kremer F., Shibaev V.P. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 17. P. 2591.
4. Barmatov E.B., Grande S., Filippov A.P., Barmatova M.A., Kremer F., Shibaev V.P. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 17. P. 2603.
5. Filippov A.P., Andropov V.V., Barmatov E.B., Barmatova M.V., Kremer F., Shibaev V.P. // Liq. Cryst. 2000. V. 27. № 12. P. 1585.
6. Филиппов А.П., Андропов В.В., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 809.
7. Freedericksz V.K., Zolina V.V. // Z. fur Kristallogr. 1931. B. 79. № 1 – 4. S. 255.
8. Pieranski P., Brochard F., Guyon E. // J. Phys. 1973. V. 34. № 1. P. 35.
9. Филиппов А.П., Андреева Л.Н., Зуев В.В., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 799.
10. Скороходов С.С., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С.
11. Цветков В.Н., Сосновский А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1943. Т. 13. № 9/10. С. 353.
12. Haller I. // Prog. Solid-State Chem. 1975. V. 10. Pt. 2. P. 103.

13. Рогунова М.А., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 46.
14. Casagrande C., Veyssie M., Weill C., Finkelmann H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1983. V. 92. № 2. P. 49.
15. Esnault P., Volino F., Martins A.F., Kumar S., Blumstein A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1987. V. 157. P. 143.
16. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
17. Барматов Е.Б., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 162.
18. Shibaev V.P., Barmatov E.B., Stroganov L.V. // Modern topics in liquid crystals / Ed. by Buka A. Singapore: World Scientific, 1993. P. 73.
19. Барматов Е.Б., Бойко Н.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 848.

The Dynamics of Orientation of a Nematic Copolymer and Its LC Blends with a Low-Molecular-Mass Additive

V. V. Andropov*, E. B. Barmatov**, V. P. Shibaev**, and A. P. Filippov*

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The dynamics of orientation processes taking place in the thermotropic nematic phase of comb-shaped functionalized copolymers and their hydrogen-bonded LC blends with low-molecular-mass nonmesogenic additives was studied by the method of Freedericksz threshold transitions in a magnetic field. It was shown that the formation of hydrogen bonds in a nematic polymer leads to a sharp increase in its effective rotational viscosity and in the activation energy of orientation processes. The rate of orientation processes in nematic hydrogen-bonded polymeric systems is determined for the most part by the formation of intermolecular hydrogen bonds, and their decisive role in dynamic processes manifests itself even in LC polymers in which intramolecular hydrogen bonds prevail.