

УДК 541.64:539.199:537.32

© 1990 Н. А. Никонорова, Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн,
Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ
МЕЗОГЕННЫХ ГРУПП В ХОЛЕСТЕРИНСОДЕРЖАЩИХ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ С РАЗВЯЗКАМИ
РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНЫ**

Диэлектрические релаксационные процессы в ЖК-полимерах с мезогенными холестериновыми группами в боковой цепи исследованы при температурах от -170 до 230° при частотах 0,06–300 кГц. При низких температурах для всех изученных полимеров наблюдаются три максимума $\text{tg } \delta$, которые отнесены к локальным формам движения двух групп СОО в боковых цепях. При высоких температурах максимум потерян, независящий от частоты, определяет температуру перехода в изотропное состояние. В области мезоморфного состояния вблизи температуры стеклования обнаружены два релаксационных процесса, отличающиеся высокими значениями энергии активации, и структурные переходы.

По сравнению с низкомолекулярными аналогами мезогенные группы, присоединенные к полимерной цепи, в движении, необходимом для реализации ЖК-состояния, испытывают ограничения, связанные с наличием ковалентных связей с цепью. В результате оказываются измененными стерические условия, усиливается затрудненность внутримолекулярного вращения, причем очевидно, что молекулярная подвижность мезогенных групп будет зависеть еще и от релаксационного состояния, в котором при данной температуре находится полимер – стеклообразного, высокоэластического и т. п. В связи с этим при рассмотрении релаксационного поведения ЖК-полимеров прямой перенос представлений о вращении мезогенного фрагмента как целого по аналогии с низкомолекулярными жидкими кристаллами, по-видимому, недопустим. Возникает вопрос о механизмах образования ЖК-порядка в полимерах и о сходстве или различиях способов его реализации в низкомолекулярных соединениях и полимерах.

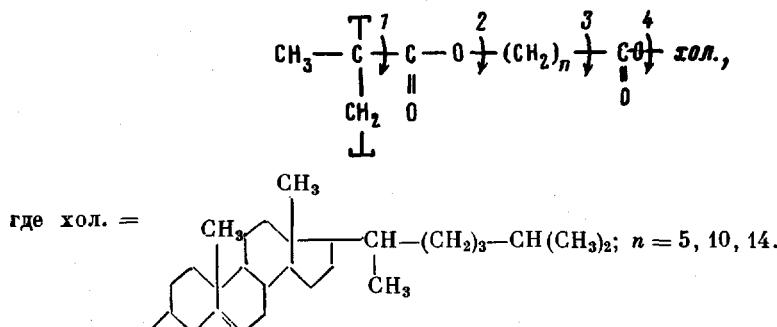
Мезофазные переходы (образование, изменение и плавление мезоморфных областей) могут осуществляться только вследствие подвижности мезогенных групп, достаточной для прохождения требуемой перестройки в их пространственном расположении. В отличие от низкомолекулярных веществ, где такое пространственное подстраивание реализуется при движении молекул как целого, в полимерах источником необходимых пространственных смещений является главным образом поворотная изомерия, т. е. внутреннее вращение локальных группировок относительно простых ковалентных связей.

Интерпретация релаксационных процессов требует учета специфики молекулярного движения в полимерах, которая состоит в множественности внутрицепных форм подвижности. Можно ожидать, что для полимеров с мезогенными группировками в боковых цепях движение сегментов основного хребта макромолекулы, которое отличается высокой кооперативностью и наличием внутри- и межцепных корреляций, будет оказывать влияние на подвижность мезогенных групп, ослабевающее при введении в боковую цепь кинетических развязок.

Кинетической автономии мезогенные группы могут достичь при отделении их от главной цепи линейной цепочкой, например полиметиленовой

последовательностью. Можно предположить, что оптимальная длина развязки будет определяться строением как главной цепи, так и самих мезогенных групп.

Цель настоящей работы — анализ молекулярной подвижности мезогенных групп, обеспечивающей мезофазные переходы, и изучение влияния длины полиметиленовой цепочки в боковой цепи, отделяющей мезогенный фрагмент от основной цепи, на локальную подвижность мезогенных групп. Исследования проводили на образцах холестеринсодержащих полимеров (ПХМ-*n*) общей формулы [1]



ПХМ-14 частично исследовали ранее [2]. Здесь приведены дополнительные сведения, касающиеся особенностей молекулярного движения при низких температурах, а также релаксационного поведения, связанного с ЖК-состоянием полимера. Суждения о молекулярном движении вынесены на основе изучения релаксации дипольной поляризации рассматриваемых систем. Основную часть измерений температурно-частотных зависимостей $\text{tg } \delta$ (δ — угол диэлектрических потерь) и электрической емкости образцов выполняли в диапазоне частот от 0,06 до 300 кГц с помощью прибора ТР-9701 при температурах от -170 до 230° . Образцы готовили прессованием выше температуры стеклования либо отливом пленок из раствора в толуоле. Толщина образцов 20–50 мкм.

В работе [1] показано, что все исследованные здесь полимеры образуют ЖК-структуру, что обусловлено наличием мезогенных холестериновых групп. При изучении этих полимеров диэлектрическим методом существенно, что каждое монозвено содержит две сложноэфирные группы, разделенные гибкой развязкой из *n* метиленовых групп. Поэтому можно ожидать, что релаксация их дипольной поляризации будет проявляться независимым образом и с разными временами, так как ближайшее их окружение и взаимодействия неравноценны. Как было показано в работе [2], вторая сложноэфирная группа, примыкающая к холестериновому радикалу, коррелирована в своем движении с холестериновой группой.

Наличие двух полярных групп приводит к тому, что при низких температурах для всех изученных полимеров наблюдали три области прохождения $\text{tg } \delta$ через максимум (рис. 1). Координаты самой низкотемпературной области релаксации (-120°) близки к таковым для акрилатного и метакрилатного рядов полимеров гребнеобразного строения [3]. Эту область диэлектрических потерь можно связать с подвижностью сложноэфирных групп, смежных с основной цепью, и примыкающих к ним нескольких групп CH_2 боковой полиметиленовой цепочки.

Вторая релаксационная область диэлектрических потерь вблизи -50° связана с локальной подвижностью второй сложноэфирной группы, расположенной при холестериновом радикале. На это указывают данные по диэлектрической релаксации в гребнеобразных полимерах с кислотными фрагментами, в которых полярная группа находится в тех же условиях, что и в ПХМ-*n*, и где эта область при -50° по величине $\text{tg } \delta_{\max}$ в сильной степени зависит от присутствия в образце влаги [4].

Такое соотнесение низкотемпературных процессов релаксации дипольной поляризации с локальными формами движения обеих сложноэфирных групп согласуется также с результатами изучения дипольных явлений в полимерах аналогичного строения в растворе. При введении в боковые цепи гребнеобразного полимера второй полярной группы, отделенной от

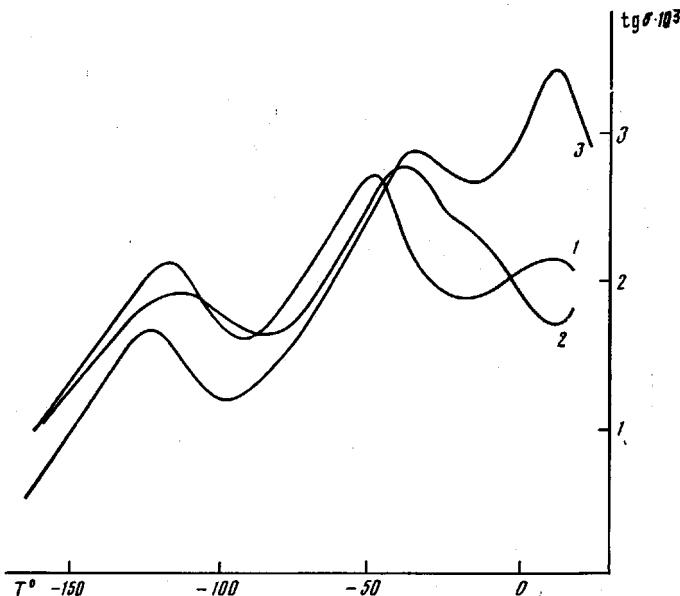


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для ПХМ-5 (1), ПХМ-10 (2) и ПХМ-14 (3) при 0,1 кГц (области низкотемпературных процессов)

первой достаточно гибкой связью, появляется второй процесс релаксации, свидетельствующий о локальном характере и автономии движения обеих сложноэфирных групп [5].

Третья область диэлектрических потерь (вблизи -15° для ПХМ-5 и $10-15^\circ$ для ПХМ-5 и ПХМ-14) в рассматриваемых полимерах также должна быть отнесена к локальному движению в пределах боковой цепи, включающему вторую группу СОО при холестериновом радикале. Это следует из того, что в гребнеобразных полимерах акрилатных и метакрилатных рядов такого процесса нет [3], хотя пока однозначная интерпретация механизмов данного процесса преждевременна.

Все три вида поляризации имеют невысокую энергию активации (33, 41–50 и 60 кДж/моль), что также указывает на значительную кинетическую гибкость боковых цепей ПХМ-5, ПХМ-10 и ПХМ-14.

По сравнению с гребнеобразными полимерами акрилатного и метакрилатного рядов, не имеющими мезогенных групп в боковых цепях, данные системы отличает существование специфических областей диэлектрических потерь в области более высоких температур. Как следует из рис. 2, для всех трех полимеров наблюдается переход в изотропное состояние: при 210 , 153 и 150° для ПХМ-5, ПХМ-10 и ПХМ-14 соответственно $\text{tg } \delta$ проходит через не зависящий от частоты максимум, имеющий асимметричную форму, а в случае ПХМ-5 для зависимости $\text{tg } \delta$ от температуры появляется характерное плечо. Температура этого перехода совпадает с данными, полученными с помощью поляризационного микроскопа [1].

Кроме перехода, обусловленного плавлением ЖК-фазы, в работе [1] для рассматриваемых здесь систем методом ДСК обнаружены мезоморфные переходы, связанные с изменением смектического порядка. Они наблюдались при 190 , 124 и 54° для ПХМ-5, ПХМ-10 и ПХМ-14 соответственно. Указанные переходы проявляются и в температурных зависимостях диэлектрических потерь, хотя и с разной степенью отчетливости. Наиболее очевиден и воспроизводится при всех повторных измерениях и на всех образцах не зависящий от частоты пик $\text{tg } \delta$ при 190° в ПХМ-5 (рис. 2). Менее отчетливо, в виде некоторого плеча, обозначен такого рода переход вблизи 55° в ПХМ-14 (рис. 2, в).

В ПХМ-10 температурное положение промежуточного мезофазного перехода (124°) совпадает с пиком диэлектрических релаксационных потерь

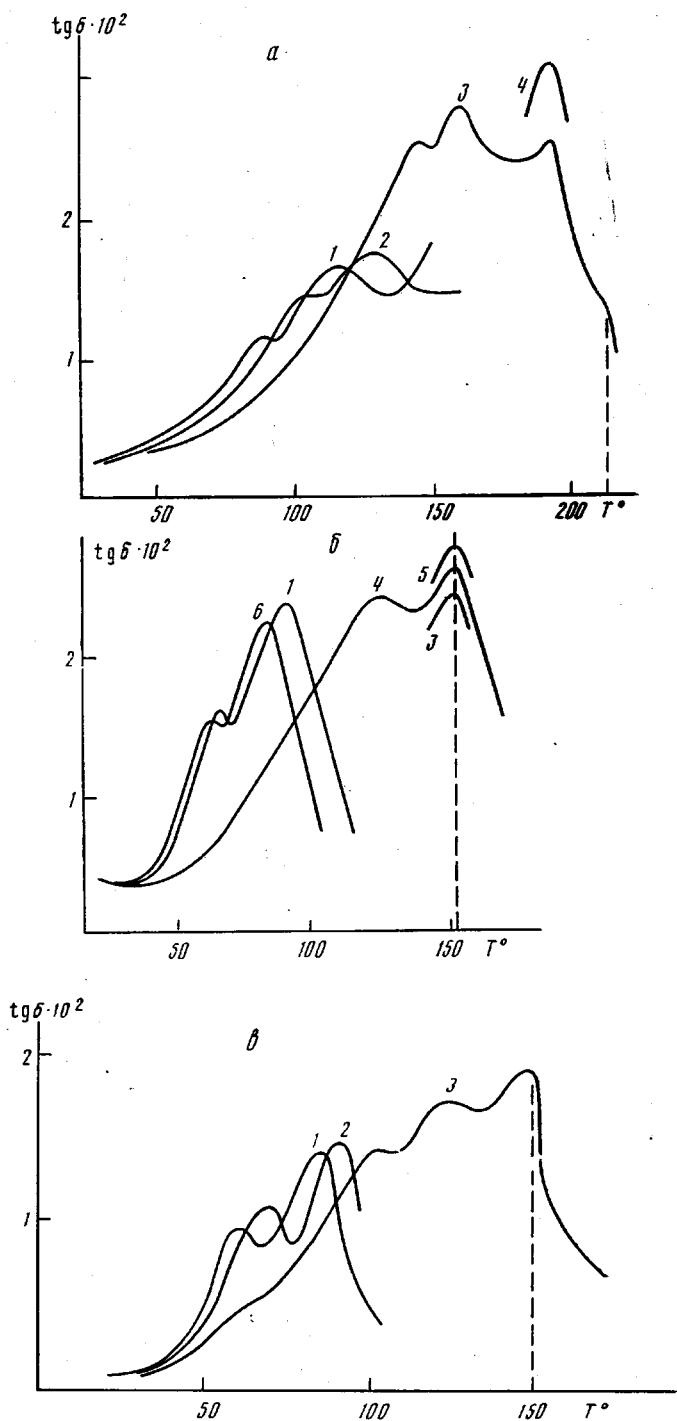
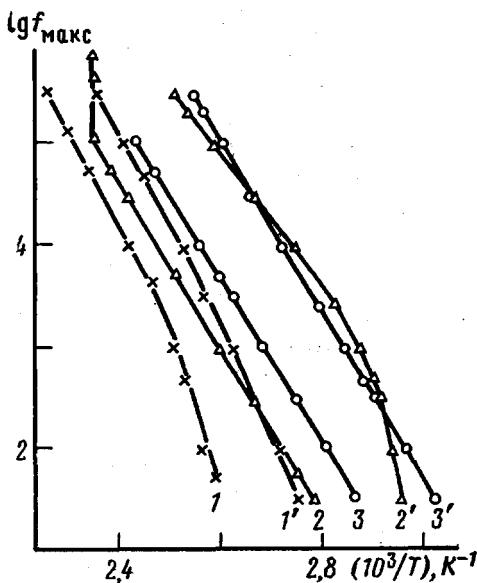


Рис. 2. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для ПХМ-5 (а), ПХМ-10 (б) и ПХМ-14 (в) при частотах 0,1 (1), 1 (2), 100 (3), 300 (4), 500 (5) и 0,03 Гц (6)

(ниже он будет обозначен цифрой 1) при высоких частотах (рис. 2, б). Наблюдаемую при этих температурах область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ отличает значительная размазанность по температуре, что можно рассматривать как следствие наложения релаксационного процесса и мезоморфного структурного перехода. Естественно, что такое заключение может быть сделано только при наличии прямых данных ДСК [1].

Рис. 3. Зависимость $\lg f_{\max}$ от обратной температуры для релаксационных процессов I (1–3) и II (1'–3') в ПХМ-5 (1, 1'), ПХМ-10 (2, 2') и в ПХМ-14 (3, 3')



Для каждого из исследованных полимеров обнаружены еще две области релаксационных потерь (I и II). Соответствующие зависимости частоты максимума $\tg \delta$ от обратной температуры ($\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$) приведены на рис. 3. Значения энергии активации и температуры процесса, определенной путем экстраполяции температурно-частотных координат к 1 Гц, приведены в таблице. Здесь же даны температуры стеклования T_c , заимствованные из работы [1].

Оба релаксационных процесса близки по температуре, являются кооперативными, так как их энергия активации велика (для локальных она не превышает 33–62 кДж/моль).

Для ПХМ-5 оба процесса (I и II), а для ПХМ-10 – только низкотемпературный (I) обнаруживают искривление зависимости $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$, что раньше отмечали для дипольно-сегментальных переходов при температурах на 50–100° выше T_c . Если для ПХМ-5 процесс II более заторможен (энергия активации и температура выше), чем I, то для ПХМ-10 и ПХМ-14 скорее наоборот, энергия активации оказалась ниже для процесса II, хотя соответствующие ему температуры по-прежнему более высоки.

Для ПХМ-10 установлено, что процесс II имеет место вплоть до температуры просветления и практически переходит в структурный, сопровождающий плавление ЖК-фазы.

Можно предположить, что такие закономерности, как кривизна зависимости $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$, или $\lg \tau = \varphi(1/T)$ (так как $\tau = \frac{1}{2\pi f_{\max}}$), сближение процессов I и II по температурно-частотным координатам (показано для ПХМ-5 на рис. 3) и затем диэлектрическое проявление перехода из ЖК-состояния в изотропное, являются характерными для полимеров с мезогенными группами в боковых цепях. Подобного рода наблюдения были сделаны для полимеров с силоксановым хребтом макроцепи [6–8],

Температуры и энергия активации релаксационных переходов I и II в ПХМ-н

Полимер	T_c ° [1]	U , кДж/моль	T °	U , кДж/моль	T °
		процесс I	процесс II	процесс I	процесс II
ПХМ-5	85	181	89	222	92
ПХМ-10	60	165	33	148	60
ПХМ-14	50	185	37	152	50

для поликарилатов и метакрилатов с другими типами мезогенных групп [9, 10].

В работах [6–8] происхождение процессов с признаками, аналогичными процессам I и II данной работы, связывали с ориентационными поворотами анизодиаметрической мезогенной группы, в результате которых происходила ориентация параллельной μ_{\parallel} и перпендикулярной μ_{\perp} составляющих дипольного момента мезогенной группы. Предположение основано на перенесении механизмов ориентационных процессов в низкомолекулярных жидкых кристаллах на мезогенные фрагменты, введенные в полимерные цепи. Эта трактовка может быть использована и для интерпретации сходных переходов в полимерах с холестериновыми мезогенными группами в боковых цепях.

Полярной группой, определяющей μ_{\parallel} и μ_{\perp} , является группа COO, примыкающая к холестериновому радикалу. Выше было показано, что она является источником происхождения процесса с очень малыми временами (при низких температурах). Объемный холестериновый радикал в части, примыкающей к COO, практически лишен внутренних движений и потому, учитывая малые времена, в низкотемпературном локальном движении не участвует. Можно считать, что кинетическая единица низкотемпературного процесса ограничена, с одной стороны, вращением COO относительно связи 4, а с другой — примыкающими метиленовыми группами из числа $(CH_2)_n$.

Участие холестеринового радикала в процессе I доказано путем сопоставления диэлектрических и ЯМР данных для холестеринового эфира поли-метакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты, а по аналогии и для ПХМ- n . Можно полагать, что процесс I, располагающийся при более низких температурах, следует отождествить с ориентацией μ_{\perp} второй группы COO в совокупности с холестериновым радикалом, простейший путь которой осуществляется при вращении относительно связи 3.

Несколько труднее интерпретировать молекулярную подвижность, обусловливающую появление процесса II, лежащего при более высоких температурах. Его характеристики подходят под определение ориентационного движения μ_{\parallel} мезогенной группы. Кроме того, совпадение его температур с температурой стеклования (таблица), сдвиг области диэлектрических потерь к низким температурам при введении пластификатора [2], высокие значения энергии активации придают сходство с тривиальными дипольно-сегментальными процессами (α -переход), характерными для аморфных полимеров в области стеклообразования.

При рассмотрении представленной альтернативы, по-видимому, полезно учесть дополнительное обстоятельство, отмеченное в работе [11]. Исследуя диэлектрическую релаксацию в сополимерах 1-метакрилоилоксибензоил-фенилен-4-анизоата со стиролом, было установлено, что α -переход, связанный со стеклованием, наблюдали только в системах, где количественный состав соответствовал получению аморфных изотропных образцов. Этот процесс исчезал, как только концентрация мезогенного компонента становилась достаточной для реализации ЖК-состояния. α -Переход диэлектрическим методом отчетливо не наблюдался и в ряде других гребнеобразных полимеров, например в поли-N-октадецилакрил- и метакриламидах [3]. В связи с этим можно предположить, что процесс II, лежащий на $20\text{--}25^{\circ}$ выше, чем процесс I, с близкими для обоих процессов энергиями активации, является следствием ориентационного движения μ_{\parallel} . Для осуществления этого движения достаточно предположить наличие внутрицепной корреляции в пределах холестериновый радикал — группа COO и по крайней мере одна прилежащая группа CH₂. Вращение такой последовательности относительно связей, входящих в полиметиленовую цепочку, обеспечивает изменение ориентации μ_{\parallel} и необходимую пространственную подстройку в реализации ЖК-состояния.

Можно считать, что внутреннее вращение в кинетически гибких цепях, несущих мезогенные фрагменты, способно обеспечить ориентационное движение, характерное для низкомолекулярных жидкых кристаллов с анизодиаметрическими мезогенными группами. По-видимому, близость координат

такого рода движения к температуре стеклования не случайна, так как движение при этом совершают протяженные участки с корреляцией внутреннего вращения как вдоль боковой цепи, так и межцепной (между боковыми привесками), что и объясняет высокие значения активационных величин.

Представления об отнесении процессов I и II в полимерах с мезогенными группами в боковых цепях нуждаются в доказательстве общности этого явления, так как два процесса с признаками, подобными описанным, наблюдались в полимерах с азометиновыми группировками, где перпендикулярная составляющая дипольного момента незначительна и вряд ли может обеспечить столь четко выраженную область диэлектрических потерь, как это наблюдалось в эксперименте [12].

В заключение рассмотрим влияние длины кинетической связки на проявление описанных закономерностей, связанных с процессами I и II. Как видно из рис. 3, для полимера с связкой из пяти групп CH_2 характерна не только самая высокая температура просветления, но и более высокие температуры и активационные величины процессов I и II. Заторможенность движения соответствующих кинетических единиц эффективно снижается при переходе к $n=10$. Дальнейшее удлинение связки ($n=14$) существенных изменений в параметрах релаксации не вызывает, можно лишь отметить некоторое сближение процессов.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что реализация ЖК-состояния в полимерах, где боковой привесок несет в себе мезогенный фрагмент, определяется условиями внутреннего вращения в боковых цепях, которое способно обеспечить повороты мезогенной группы относительно как продольных, так и поперечных осей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freidzon Ya. S., Kharitonov A. V., Shibaev V. P., Platé N. A. // Advances in liquid crystal research and applications/Ed. by Bata L., Budapest. 1980. V. 2. P. 899.
2. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 153.
3. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1669.
4. Тальрозе Р. В., Карабанова Ф. И., Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1835.
5. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Харитонов А. В., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1463.
6. Attard G. S., Williams G., Gray G. W., Lacey D., Gemmel P. A. // Polymer. 1986. V. 27. № 2. P. 185.
7. Attard G. S., Williams G. // Polymer Communs. 1986. V. 27. № 1. P. 2.
8. Attard G. S., Williams G. // Polymer Communs. 1986. V. 27. № 2. P. 66.
9. Zentel R., Strobl G., Rindsdorf H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 960.
10. Ringsdorf H., Zentel R. // Makromolek. Chem. 1982. B. 183. S. 1245.
11. Никонорова Н. А., Малиновская В. П., Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Коршун А. М., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 549.
12. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А., Тальрозе Р. В., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. Р. 2335.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25.07.88