

УДК 541.64:539.2:537.226

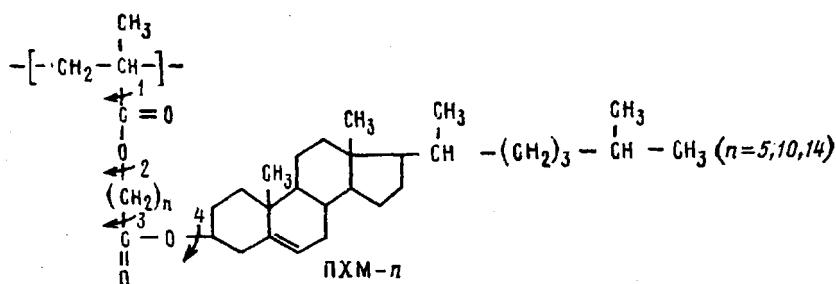
© 1990 г. Н. А. Никонорова, Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн,
Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев

**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 $-170 \dots +230^\circ$ при частотах 0,06–1000 кГц. Установлено, что при низких температурах для всех изученных полимеров наблюдаются три области прохождения $\text{tg } \delta$ через максимум, которые отнесены к локальным формам движения двух групп COO в боковых цепях. При высоких температурах область диэлектрических потерь, не зависящая 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. Обсуждаются возможные механизмы этих явлений.

Исследование релаксационных процессов в термотропных гребнеобразных ЖК-полимерах представляет существенный научный интерес как в связи с изучением специфики ЖК-состояния высокомолекулярных соединений [1], так и в связи с широко проводимыми экспериментальными работами, направленными на исследование динамики структурных превращений в электрических и магнитных полях [2]. Можно ожидать, что для полимеров, содержащих мезогенные группы в боковых цепях, движение сегментов основной цепи макромолекулы будет оказывать влияние на подвижность групп, которое, в свою очередь, будет определяться длиной алифатических развязок, соединяющих мезогенные группы с макромолекулярной цепью.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование подвижности боковых мезогенных групп в ряду холестеринсодержащих полимеров (ПХМ-*n*), различающихся длиной алифатической цепочки, соединяющей холестериновые группы с основной цепью



Главное внимание уделено изучению особенностей молекулярного движения при низких температурах, а также закономерностям релаксационного поведения, связанного с ЖК-состоянием исследованных полимеров. Основные результаты получены при изучении релаксации дипольной поляризации рассматриваемых систем.

Большинство измерений температурно-частотных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ (δ – угол диэлектрических потерь) и электрической емкости образцов выполнено в диапазоне частот 0,06–1000 кГц с помощью прибора ТР-9701 при $-170\dots+230^\circ$. Образцы готовили прессованием при температуре выше температуры стеклования, либо отливом пленок из раствора в толуоле. Толщина образцов составляла 20–50 мкм.

Ранее было показано, что все исследованные здесь полимеры образуют ЖК-структуру, обусловленную взаимодействием мезогенных холестериновых групп [3, 4].

С точки зрения диэлектрического метода изучения этих полимеров существенно, что каждое монозвено содержит две сложноэфирные группы, разделенные гибкой связью из n метиленовых групп. Поэтому можно ожидать, что релаксация их дипольной поляризации будет проявляться независимым образом и с разными временами, поскольку ближайшее окружение и взаимодействия внутри мезогенной группы и в участке крепления не равнозначны. Как было показано в работе [4], сложноэфирная группа, примыкающая к холестериновому радикалу, коррелирована с ним в своем движении.

Наличие двух полярных групп приводит к тому, что при низких температурах для всех изученных полимеров наблюдали три области прохождения $\operatorname{tg} \delta$ через максимум (рис. 1). Координаты самой низкотемпературной области релаксации (-120°) близки к таковым для акрилатного и метакрилатного рядов полимеров гребнеобразного строения, не содержащих мезогенных групп [5]. 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 холестериновых эфирах поли- N -метакрилоил- ω -аминокарбоновых и ω -метакрилоилксикарбоновых кислот [4], а также в гребнеобразных полимерах, содержащих карбоксильные группы [6].

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 первой достаточно гибким фрагментом, появляется второй процесс релаксации, свидетельствующий о локальном характере и автономии движения сложноэфирных групп [7].

Третья область диэлектрических потерь (вблизи -15° для ПХМ-5 и $10-15^\circ$ для ПХМ-10 и ПХМ-14) в рассматриваемых полимерах также, по-видимому, должна быть отнесена к локальному движению участков боковой цепи, включающих вторую группу СОО при холестериновом радикале. Это следует из того, что в гребнеобразных полимерах акрилатных и метакрилатных рядов такой процесс отсутствует [5]; тем не менее точная интерпретация механизма этого процесса не является окончательной.

Все три вида поляризации имеют невысокую энергию активации (33, 40–50 и 59 кДж/моль), что также свидетельствует о значительной кинетической гибкости 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. 2–4, для всех трех полимеров наблюдается переход в изотропное состояние: при 210, 153 и 150° для ПХМ-5, ПХМ-10 и ПХМ-14 соответственно; $\operatorname{tg} \delta$ проходит через не зависящий от частоты максимум, имеющий асимметричную форму, или, как в случае ПХМ-5, на зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры появляется характерное плечо. Температура этого перехода совпадает с температурой, полученной при исследовании структуры полимера с помощью поляризационного микроскопа [3].

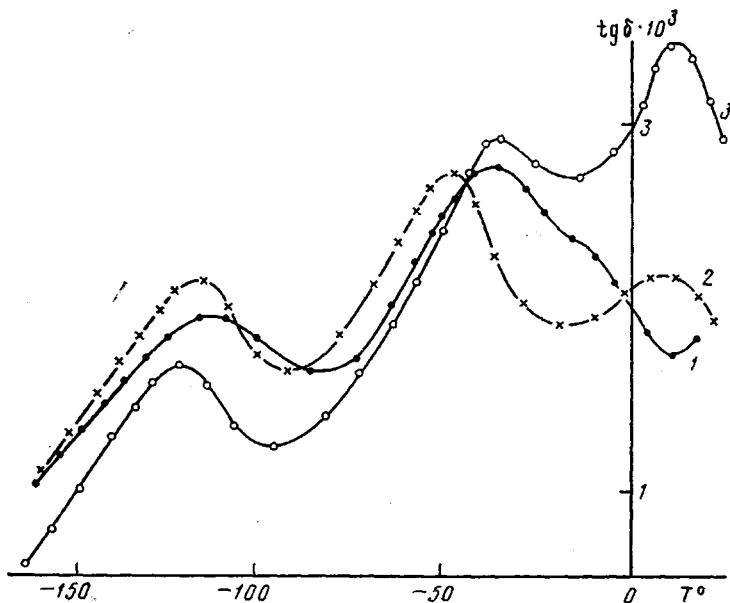


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для ПХМ-5 (1), ПХМ-10 (2) и ПХМ-14 (3) при 0,1 кГц (области низкотемпературных процессов)

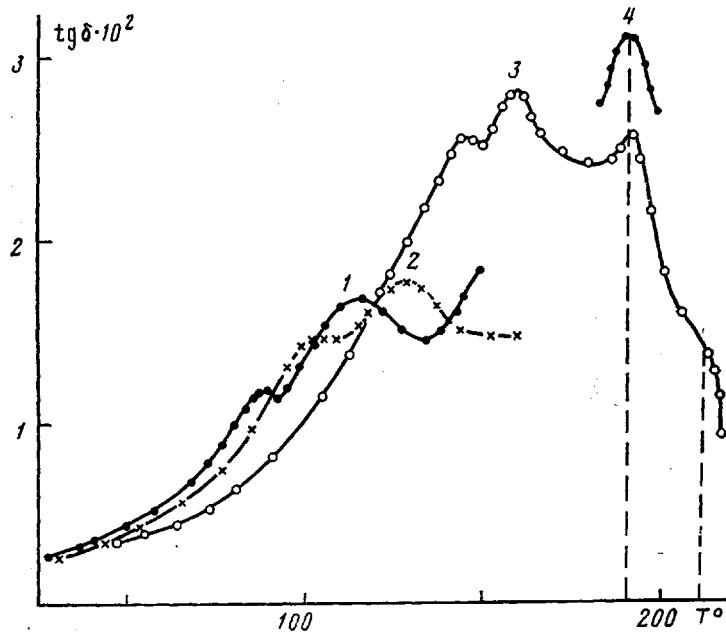


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для ПХМ-5 при 0,1 (1), 1 (2), 100 (3) и 300 кГц (4). Здесь и на рис. 3–5 штриховые линии – структурные переходы

Кроме перехода, обусловленного плавлением ЖК-фазы, в работе [3] для рассматриваемых здесь систем методом ДСК обнаружены мезоморфные переходы, связанные с изменением характера слоевых структур. Они наблюдались при 190, 124 и 54° для ПХМ-5, ПХМ-10 и ПХМ-14 соответственно. Указанные переходы проявляются и на кривых температурной зависимости диэлектрических потерь, хотя и с разной степенью отчетливости. Наиболее очевиден не зависящий от частоты пик $\text{tg } \delta$ при 190° для ПХМ-5 (рис. 2). Менее отчетливо в виде некоторого плеча обозначен такого рода переход вблизи 55° в ПХМ-14 (рис. 4).

В ПХМ-10 температурное положение промежуточного мезофазного пе-

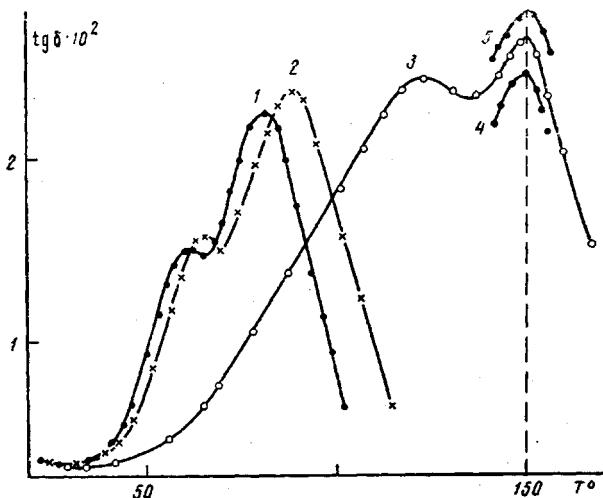


Рис. 3. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для ПХМ-10 при 0,03 (1); 0,1 (2); 300 (3); 100 (4) и 500 кГц (5)

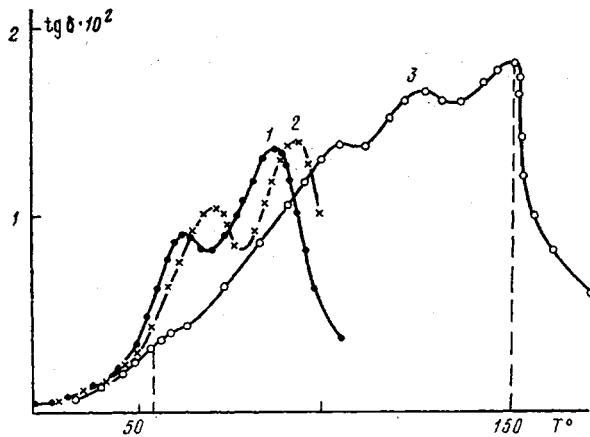


Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для ПХМ-14 при 0,1 (1); 1 (2) и 100 кГц (3)

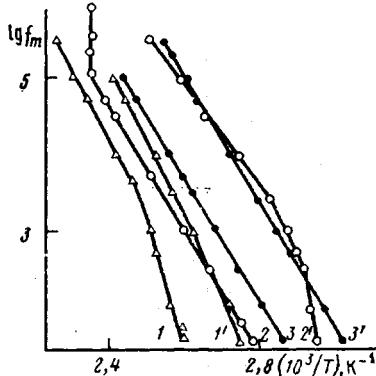


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости логарифма частоты максимума $\operatorname{tg} \delta$ от обратной температуры релаксационных процессов I (1-3) и II (1'-3') для ПХМ-5 (1, 1'), ПХМ-10 (2, 2') и ПХМ-14 (3, 3')

рехода (124°) совпадает с пиком диэлектрических релаксационных потерь (ниже он будет обозначен цифрой I) при высоких частотах (рис. 3). Наблюдаемую при этих температурах область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ отличает значительная «размытость» по температуре, что можно рассматривать как следствие наложения релаксационного процесса и мезоморфного структурного перехода.

Для каждого из исследованных полимеров обнаружены еще две области релаксационных потерь (I и II). Соответствующие зависимости частоты максимума $\operatorname{tg} \delta$ от обратной температуры ($\lg f_m = \varphi(1/T)$) приведены на рис. 5. 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 [3].

Оба релаксационных процесса близки по температуре и являются кооперативными, так как энергия активации достаточно велика (для локальных она не превышает 32–60 кДж/моль).

**Температуры и энергия активации релаксационных переходов I и II
в ПХМ-*n***

Полимер	$T_c^0[3]$	U , кДж/моль	T°	U , кДж/моль	T°
		процесс I		процесс II	
ПХМ-5	85	185	89	227	92
ПХМ-10	60	168	33	151	60
ПХМ-14	50	189	37	155	54

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

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

Можно предположить, что такие закономерности, как кривизна зависимости $\lg f_m = \phi(1/T)$ или $\lg \tau = \phi(1/T)$ (так как $\tau = 1/2\pi f_m$), сближение процессов I и II по температурно-частотным координатам (показано для ПХМ-5 (рис. 5)) 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 силоксановой основной цепью [8–10], для полиакрилатов и метакрилатов с другими типами мезогенных групп [11, 12].

В работах [8–10] происхождение процессов с признаками, аналогичными процессам I и II данной работы, связали с ориентационными поворотами анизодиаметрической мезогенной группы, в результате которых происходила ориентация параллельной $\mu_{||}$ и перпендикулярной μ_{\perp} составляющих дипольного момента мезогенной группы. Предположение основано на перенесении механизмов ориентационных процессов в низкомолекулярных жидкостях 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 значения $\mu_{||}$ и μ_{\perp} , является сложноэфирная группа COO, примыкающая к холестериновому радикалу. Выше было показано, что она – источник происхождения процесса с очень малыми временами релаксации (при низких температурах). Объемный холестериновый радикал в части, примыкающей к COO, практически лишен внутренних движений и потому, учитывая малые времена релаксации, 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-N-метакрилоил-ω-аминолауриновой кислоты, а по аналогии и для ПХМ-*n*. Можно полагать, что процесс I, наблюдающийся при более низких температурах, следует отождествить с ориентацией μ_{\perp} второй COO-группы в совокупности с холестериновым радикалом (вращение относительно связи 3).

Несколько труднее интерпретировать характер молекулярной подвижности, связанной с появлением процесса II, лежащего при более высоких температурах. Его характеристики подходят под определение ориентационного движения $\mu_{||}$ мезогенной группы. С другой стороны, совпадение его

температуру с T_c (таблица), сдвиг области диэлектрических потерь к низким температурам при введении пластификатора [4], высокие значения активации придают сходство с тривиальными дипольно-сегментальными процессами (α -переход), характерными для аморфных полимеров в области стеклования.

При рассмотрении представленной альтернативы, по-видимому, полезно учесть дополнительное обстоятельство, отмеченное нами в работе [13]. При исследовании диэлектрической релаксации в сополимерах 1-метакрилоилоксибензоил-фенилен-4-анисоата со стиролом было установлено, что переход, связанный со стеклованием, наблюдали только в системах, где количественный состав сополимера 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 наблюдали 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 $20-25^\circ$ 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 сложного фрагмента: 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 для 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.

Вообще говоря, представления об отнесении процессов I и II к конкретным группам в гребнеобразных полимерах с мезогенными группами нуждаются в доказательстве общности этого явления, так как два процесса с признаками, подобными описанным, наблюдали в полимерах с азометиновыми группами, где перпендикулярная составляющая дипольного момента незначительна и вряд ли может обеспечить столь четко выраженную область диэлектрических потерь, как это наблюдалось в эксперименте [14].

В заключение рассмотрим влияние длины кинетической развязки на проявление описанных закономерностей, связанных с процессами I и II. Как видно из рис. 5, для полимера с развязкой из пяти CH₂-групп характерна не только самая высокая температура просветления, но и более высокие температуры и активационные величины процессов II и I. Заторможенность движения соответствующих кинетических единиц эффективно снижается при переходе к $n=10$. Дальнейшее удлинение развязки ($n=14$) существенных изменений в релаксационных параметрах не вызывает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шибаев В. П. // Жидкокристаллические полимеры. М., 1988. С. 190.
2. Тальрозе Р. В., Платэ Н. А. // Жидкокристаллические полимеры. М., 1988. С. 296.
3. Freidzon Ya. S., Kharitonov A. V., Shibaev V. P., Platé N. A. // Advances in Liquid Crystal Research and Applications/Ed. by Bata L. Oxford, 1980. P. 899.
4. 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.
5. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1669.
6. Тальрозе Р. В., Каражанова 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. 1895.

7. 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.
8. Attard G. S., Williams G., Gray G. W., Lacey D., Gemmel P. A. // Polymer. 1986. V. 27. № 2. Р. 185.
9. Attard G. S., Williams G. // Polymer Commun. 1986. V. 27. № 1. Р. 2.
10. Attard G. S., Williams G. // Polymer Commun. 1986, V. 27. № 6. Р. 66.
11. Zentel R., Strobl G., Ringsdorf H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. Р. 960.
12. Ringsdorf H., Zentel R. // Makromolek. Chem. 1982. В. 183. С. 1245.
13. Никонорова Н. А., Малиновская В. П., Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Коршун А. М., Скородобов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 549.
14. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А., Тальрозе Р. В., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2335.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21.02.89

N. A. Nikonorova, T. I. Borisova, L. L. Burshtein, Ya. S. Freidzon,
V. P. Shibaev

**DIELECTRICAL RELAXATION AND MOBILITY OF MESOGENIC
GROUPS IN CHOLESTEROL-CONTAINING LIQUID CRYSTALLINE
POLYMERS HAVING SPACERS OF VARIOUS LENGTH**

S u m m a r y

Dielectrical relaxational processes in LC polymers having mesogenic cholesterol groups in the side chain have been studied in the $-170\text{--}+230^\circ$ temperature and 0.06–1000 kHz frequency ranges. At low temperatures all polymers under study have three regions of passing of $\text{tg } \delta$ through a maximum related with local forms of motion of two COO groups in side chains. At high temperatures the region of the dielectrical loss independent on a frequency affects temperature of the transition into the isotropic state. In the region of the mesomorphic state near T_g two relaxational transitions having the high values of the activation energy and structural transitions are observed. The possible mechanisms of these phenomena are discussed.