

УДК 541.64:537.266

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЦИАНБИФЕНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ

© 1993 г. Н. А. Никонорова, Т. И. Борисова

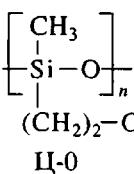
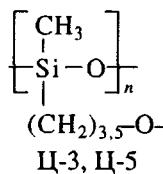
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 08.05.92 г.

Исследованы температурно-частотные зависимости диэлектрических потерь при частотах от 30 Гц до 1 МГц гребнеобразных полимеров с полисилоксановой основной цепью, находящимся в мезоморфном состоянии. Боковые цепочки содержат цианбифенильную группу в качестве мезогена, присоединяемую через развязку из трех или пяти метиленовых групп или последовательность  $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ . Установлено существование двух релаксационных процессов ( $\alpha$  и  $\delta$ ), связанных с реориентацией поперечной и продольной составляющих дипольного момента мезогенной группы. Близость температур  $\alpha$ - и  $\delta$ -процессов и стеклования объясняется зависимостью движения сегментов основной цепи от взаимодействий боковых мезогенов: сегментальная подвижность имеет место только при наличии движения мезогенов. Влияние внешнего ориентирующего поля, ведущее к гомеотропной ориентации, вызывает рост  $\delta$ - и подавление  $\alpha$ -переходов, при этом времена релаксации и энергия активации  $\delta$ -перехода не изменяются.

Диэлектрические релаксационные явления в гребнеобразных термотропных полимерах, включая системы, ориентированные воздействием внешних ориентирующих полей, указывают на наличие переходов, которые характерны только для мезоморфного состояния. В первую очередь это релаксационные процессы, связанные с молекулярным движением, которое осуществляется изменение структурного порядка – смену мезофаз в границах существования жидкокристаллического состояния или переход в изотропный расплав [1, 2]. Кроме того, в области стеклообразного перехода наблюдается не один, как это имеет место в аморфных полимерах, а два релаксационных процесса, обозначаемых  $\alpha$  и  $\delta$  [2 - 5]. Механизмы соответствующей им молекулярной подвижности требуют дальнейшего исследования.

В данной работе рассмотрены диэлектрические переходы в исходных и ориентированных внешними электрическим или механическим полями термотропных гребнеобразных полимерах следующей структуры:



где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ .

Диэлектрические свойства полимеров близкой структуры изучали ранее [2, 6 - 9].

Синтез рассматриваемых полимеров описан в работе [6]. В таблице представлены значения  $T_c$ , полученные методом ДСК, и температуры прояснения  $T_{np}$  [6]. Здесь же приведены значения температур  $T_\alpha$  и  $T_\delta$ , а также энергии активации диэлектрических переходов, полученные в настоящей работе.

В исследуемых полимерах мезогенные группы отделены от основной цепи по крайней мере пятью простыми связями, основная же силоксановая цепь отличается высокой кинетической гибкостью. Эти факторы позволяют ожидать достаточно большой автономии в движении мезогенных группировок и основной цепи, что способствует образованию ЖК-порядка. В то же время присутствие на конце мезогенного фрагмента сильно полярной нитрильной группы с дипольным моментом 4.05 Д [10], направленным вдоль длинной оси мезогена, обеспечивает значительный ориентационный эффект. Было показано, что в ориентированных образцах полимеров и низкомолекулярных жидких кристаллах с цианбифенильными группами анизотропия диэлектрической проницаемости положительна и составляет 7.5 [10].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь  $\tg \delta$  и емкости образцов проводили в диапазоне частот 30 Гц - 1 МГц при температурах 20 - 180°C с использованием моста ТР-9701. В качестве образцов служили пленки толщиной

Таблица 1. Характеристики релаксационных переходов и температура прояснения в гребнеобразных полимерах, содержащих цианобифенильные группы в боковых цепях

Полимер	$U$ , кДж/моль	$T_\alpha$	$U$ , кДж/моль	$T_\delta$	$T_c$ [3]	$T_{\text{пр}}$
	$\alpha$ -переход		$\delta$ -переход			
Ц-3	188	20	205	36	36	142
Ц-5	218	11	142	17	21	168
Ц-0	226	16	151	21	21	92

50 - 100 мкм, полученные прессованием выше  $T_{\text{пр}}$ . Использовали двухэлектродную измерительную ячейку с прижимными электродами.

Образцы полимеров ориентировали в электрическом и механическом полях. При ориентации в электрическом поле образец нагревали в измерительной ячейке выше  $T_{\text{пр}}$  на несколько градусов, выдерживали 15 мин в поле при частоте 50 Гц и напряжении 130 В, затем со скоростью 1 К/мин охлаждали ниже  $T_c$ , после чего ориентирующее поле выключали. Ориентация в механическом поле достигалась путем смещения верхнего электрода относительно нижнего выше  $T_c$ , но ниже  $T_{\text{пр}}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 - 3 представлены температурные зависимости  $\tan \delta$  для Ц-3, Ц-5 и Ц-0. Видно, что вблизи  $T_c$  наблюдаются две области релаксации дипольной поляризации,  $\alpha$ - (со стороны низких температур) и  $\delta$ -процессы. Соответствующие им

температурно-частотные координаты даны на рис. 4. Значения энергии активации (табл. 1) определены обычным способом. Температуры диэлектрических переходов  $T_\alpha$  и  $T_\delta$  найдены экстраполяцией зависимостей  $\lg f_m = \phi(\frac{1}{T}) \lg f_m = 0$ . Эту процедуру обычно применяют для определения  $T_c$  диэлектрическим методом, и она дает близкое совпадение с данными ДСК (табл. 1). Видно, что значения  $T_c$  и  $T_{\alpha, \delta}$ , определенные диэлектрическим методом и методом ДСК, действительно близки. Вопрос о том, как эти процессы связаны со стеклованием, требует особого рассмотрения. Для всех трех полимеров значения энергии активации процессов  $\alpha$  и  $\delta$  лежат в пределах 140 - 230 кДж/моль, что свидетельствует о кооперативности молекулярного движения, ответственного за наблюдаемые процессы. При удлинении связки от 3 до 5 метиленовых групп температуры  $\alpha$ - и  $\delta$ -процессов уменьшаются, что согласуется с данными работы [10].

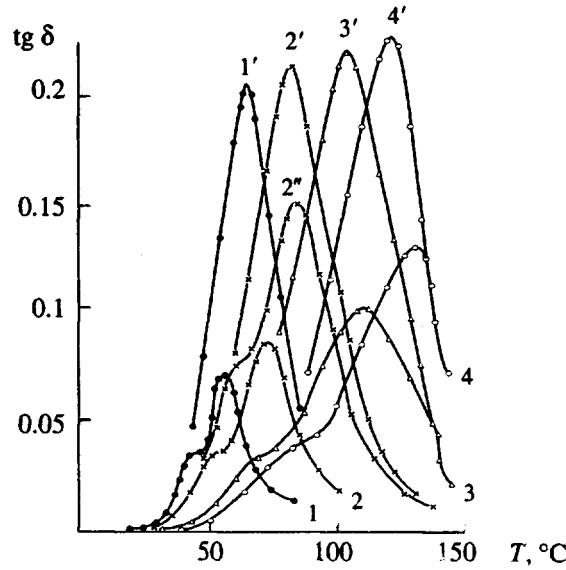


Рис. 1. Температурные зависимости  $\tan \delta$  для исходного (1 - 4), ориентированного сдвиговым механическим полем (1' - 4') и электрическим полем (2") образцов Ц-3 при частотах 1 (1, 1'), 10 (2, 2', 2''), 100 (3, 3') и 500 кГц (4, 4').

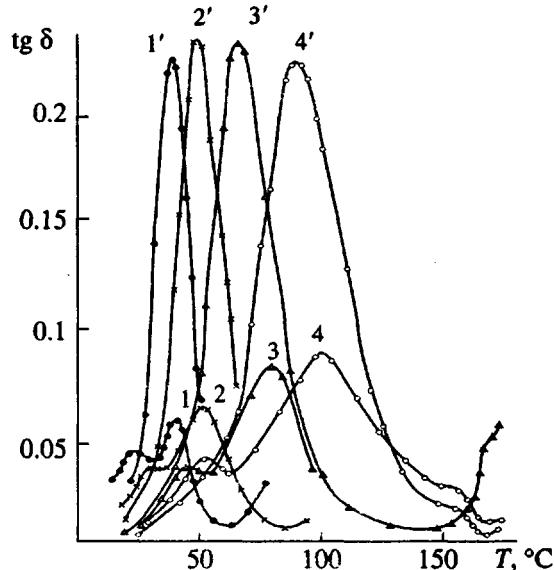


Рис. 2. Температурные зависимости  $\tan \delta$  для исходного (1 - 4) и ориентированного сдвиговым механическим полем (1' - 4') образцов Ц-5 при частотах 0.1 (1, 1'), 1 (2, 2'), 10 (3, 3') и 100 кГц (4, 4').

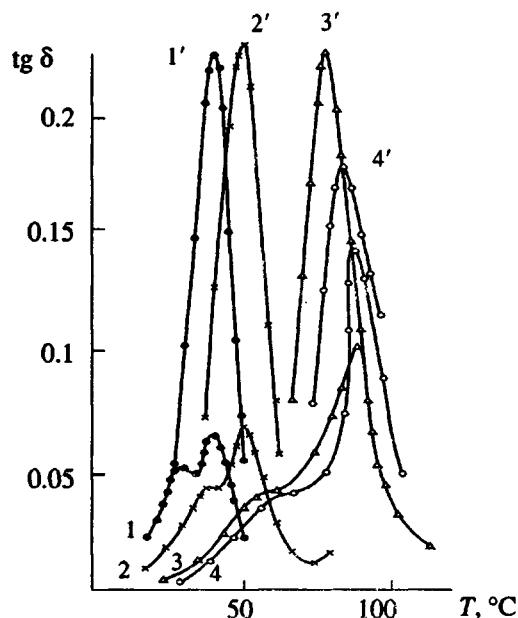


Рис. 3. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  для исходного (1 - 4) и ориентированного механическим сдвиговым полем (1' - 4') образцов Ц-0 при частотах 0.1 (1, 1'), 1 (2, 2'), 100 (3, 3') и 200 кГц (4, 4').

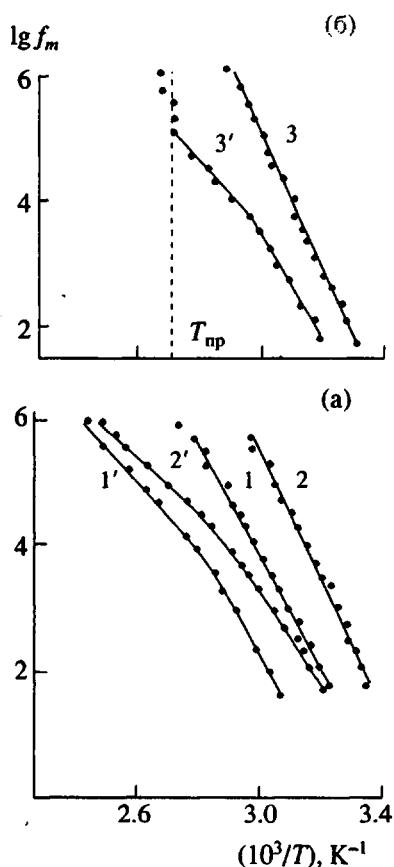


Рис. 4. Зависимости  $\lg f_m$  от обратной температуры в области  $\alpha$ - (1 - 3) и  $\delta$ -процессов (1' - 3') для образцов Ц-3 (1 - 1'), Ц-5 (2 - 2') и Ц-0 (3 - 3').

В результате ориентации в электрическом или механическом поле, как видно из сопоставления кривых на рис. 1 - 3, происходит резкое возрастание значений  $\text{tg } \delta_{\max}$  для  $\delta$ -перехода и полное или частичное исчезновение  $\alpha$ -процесса. При этом температурно-частотные координаты  $\delta$ -перехода при ориентации не изменяются.

Как видно из сопоставления кривых 2 и 2' (рис. 1), значение  $\text{tg } \delta_{\max}$  для  $\delta$ -процесса образца Ц-3, ориентированного в электрическом поле, ниже такового для образца, подвергнутого ориентации в механическом сдвиговом поле. Следовательно, в последнем случае максимальная ориентация не была достигнута.

На рис. 5 представлены зависимости значения  $\text{tg } \delta_{\max}$  при различных частотах от обратной температуры для ориентированного механическим полем (кривая 1') и исходного (кривая 1) образца Ц-0 в области  $\delta$ -перехода. Видно, что вблизи  $T_{\text{пр}}$  эффект ориентации исчезает, так как значения  $\text{tg } \delta_{\max}$  для ориентированных образцов уменьшаются, достигая значений, соответствующих таким для исходных образцов.

Из частотных зависимостей  $\text{tg } \delta C$  ( $C$  – емкость образца) в качестве примера был рассчитан параметр распределения времен релаксации по Фуоссу-Кирквуду  $\beta_{\text{ФК}}$  в зависимости от температуры и ориентации для Ц-0 (рис. 6). Для расчета  $\beta_{\text{ФК}}$  потребовалось графическое разделение  $\alpha$ - и  $\delta$ -процессов, результат которого для одной из кривых для неориентированного образца показан на рис. 6б. Из соотношения  $\beta_{\text{ФК}} = 1.14 / \Delta \lg f$  ( $\Delta \lg f$  – ширина кривой  $\text{tg } \delta C = \phi(t)$  на полувысоте пика) для  $\alpha$ - и  $\delta$ -процессов получены значения 0.38 и 0.76 соответственно (при 50 - 70°C), т.е. для  $\delta$ -процесса наблюдается значительно более узкий набор времен релаксации, чем для  $\alpha$ -перехода. В ориентированных образцах при тех же температурах значение параметра  $\beta_{\text{ФК}}$  для  $\delta$ -процесса также равно 0.76, но с ростом температуры он увеличивается, достигая значений, близких к единице.

Молекулярные механизмы  $\alpha$ - и  $\delta$ -переходов связывают с реориентацией в электрическом поле соответственно поперечной  $\mu_{\perp}$  и продольной  $\mu_{\parallel}$  составляющих дипольного момента мезогенной группы.  $\alpha$ -процесс обусловлен реориентацией мезогенной группы относительно длинной, а  $\delta$ -процесс – относительно короткой оси мезогена [9, 10 - 12, 13].

При воздействии ориентирующего поля в том случае, когда возникает гомеотропная ориентация, основной вклад в диэлектрические потери (измерительное поле приложено перпендикулярно поверхности образца) дает движение параллельной составляющей дипольного момента. При этом интенсивность  $\delta$ -процесса возрастает с увеличением степени ориентации. Относительный вклад поперечной составляющей дипольного мо-

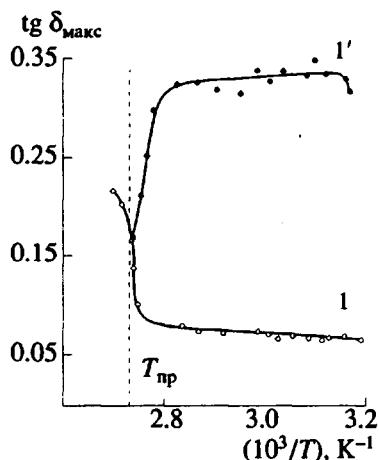


Рис. 5. Зависимость  $\text{tg } \delta_{\max}$  от обратной температуры в области  $\delta$ -перехода для исходного (1) и ориентированного образцов Ц-0 (1').

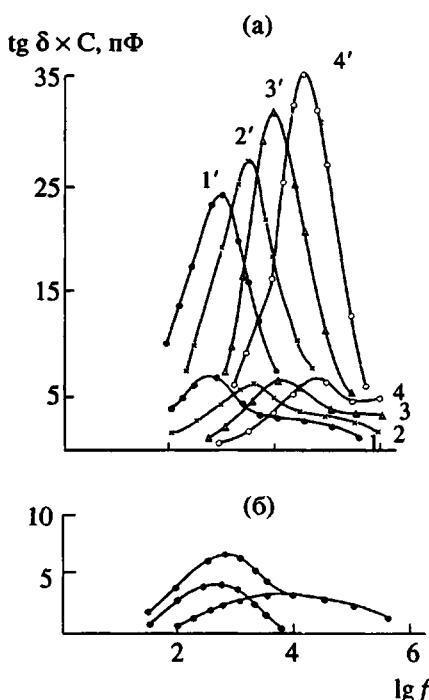


Рис. 6. Частотные зависимости  $\text{tg } \delta C$  для исходного (1-4) и ориентированного (1'-4') образцов Ц-0 при 50 (1, 1'), 60 (2, 2'), 70 (3, 3') и 80°C (4, 4') (а). Показана также схема разделения  $\alpha$ - и  $\delta$ -процессов при 50°C (б).

мента убывает вплоть до исчезновения признаков соответствующего перехода.

В настоящей работе изучали полимеры, в которых мезогенные группы имеют дипольный момент, направленный преимущественно вдоль длинной оси мезогена, что определяется наличием нитрильной группы на конце боковой цепочки. Поперечная составляющая дипольного мо-

мента мезогенной группировки обусловлена наличием простой эфирной связи, примыкающей к мезогену, дипольный момент которой направлен почти перпендикулярно длинной оси мезогена и составляет 1.22 Д [10].

Исходя из сказанного,  $\alpha$ - и  $\delta$ -процессы в исследуемых полимерах следует связать с подвижностью поперечной и продольной составляющих дипольного момента мезогенной группы соответственно.

Несколько отличная трактовка  $\alpha$ - и  $\delta$ -процессов была предложена в работах [3-5, 14], где первый по температуре  $\alpha$ -переход связывают с сегментальным движением основной цепи макромолекулы, а второй  $\delta$ -переход приписывают либо вращению мезогенной группы относительно ее короткой оси (т.е. релаксация, связанная с  $\mu_{\parallel}$ ), либо вращению мезогена относительно хребта макромолекулы [5, 8, 7]. Последнее представляется недостаточно убедительным, так как боковая цепь, несущая и мезоген, и развязку, не является жестким стержнем и ось вращения, связанная с  $\mu_{\parallel}$ , может не совпадать с направлением основной цепи.

Основные цепи рассматриваемых полимеров отличаются высокой кинетической гибкостью. Переход в стеклообразное состояние для полисилоксанов обычно происходит при температурах на  $\sim 100^\circ\text{C}$  ниже комнатной [15]. Поэтому сравнительно высокие  $T_c$ , приведенные в таблице для изучаемых полимеров, можно объяснить сильными взаимодействиями мезогенных групп в боковых цепях, тормозящими движение основных цепей. Появление подвижности мезогенных фрагментов фактически освобождает основные цепи от торможения боковыми радикалами в каждом ее звене и тем самым дает возможность реализации сегментального движения. Таким образом, можно полагать, что  $\alpha$ - и  $\delta$ -процессы органически связаны с интервалом стеклования полимера.

Следует заметить, что для  $\alpha$ -процесса  $\beta_{\text{ФК}}$  имеет значение 0.38, характерное для стеклообразного состояния, тогда как для  $\delta$ -процесса значение этого параметра доходит до единицы. Известно, что релаксационные процессы с узким набором времен релаксации свойственны полимерам в высокоэластическом состоянии при высоких температурах.

Для сдвигового механического поля на примере Ц-0 удалось грубо оценить параметр порядка  $\bar{P}_2$ , возникающего под действием ориентирующего поля. Для этого была использована схема расчета, предложенная в работе [13]. Согласно этой схеме, при гомеотропной ориентации  $\bar{P}_2$  может быть рассчитан из соотношения  $A_{\delta}/A_{\alpha} = (\mu_{\parallel}^2/\mu_{\perp}^2) [(1 + \bar{P}_2)(1 - \bar{P}_2)]$ . Здесь  $A_{\alpha}, A_{\delta}$  – интенсивность диэлектрических процессов  $\alpha$  и  $\delta$ ,

равная  $\epsilon''_{m(\alpha, \delta)} \Delta \lg f$ , где  $\epsilon''_m$  – фактор диэлектрических потерь в области максимума его частотной зависимости,  $\Delta \lg f$  – ширина пика  $\epsilon''$  на полуысоте максимума. Отношение  $\mu_{\parallel}^2 / \mu_{\perp}^2$  взято по расчетным значениям поперечной и продольной составляющих дипольного момента данного мезогена [10]. Полученный таким образом параметр порядка составляет  $\sim 0.9$ . Возможно, это значение несколько завышено из-за допущений при расчете, но все же оно указывает на достижение при ориентировании механическим сдвигом расплава полимера высокого порядка в расположении мезогенных групп.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для термотропных полимеров гребнеобразного строения с силоксановыми основными цепями и цианобифенильными группами в боковых цепях наблюдаются процессы, обусловленные релаксацией дипольной поляризации, которая связана с реориентацией поперечного и продольного компонентов дипольного момента мезогенной группировки. Появление подвижности мезогенных групп создает условия для реализации сегментальной подвижности основных цепей макромолекул полимера. Можно полагать, что именно с этим связана близость температур наблюдаемых переходов и стеклования.

При воздействии электрического или механического ориентирующих внешних полей в образце в мезоморфном состоянии устанавливается гомеотропная ориентация мезогенов, ведущая к возрастанию  $\delta$ - и подавлению  $\alpha$ -процессов. При этом времена релаксации и энергия активации  $\delta$ -процесса при переходе к гомеотропной ориентации не меняются.

Авторы выражают благодарность В.П. Шибаеву за предоставление образцов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия: 1988.
2. Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 83.
3. Vallerien S.U., Kremer F., Boeffel C. // Liquid Cryst. 1989. V. 4. N. 1. P. 79.
4. Birenheide R., Eich M., Jungbauer D.A., Herrmann-Schönherr O., Stoll K., Wendorff J.H. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1989. V. 177. P. 13.
5. Zentel R., Strobe G.R., Ringsdorf H. // Macromolecules. 1985. V. 18. N. 5. P. 960.
6. Kostromin S.G., Shibaev V.P., Platé N.A. // Liquid Cryst. 1987. V. 2. N. 2. P. 195.
7. Kresse H., Talroze R.V. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1981. V. 2. P. 339.
8. Kresse H., Wiegeleben A., Krucke B. // Acta Polymerica. 1988. V. 39. N. 10. P. 583.
9. Attard G.S., Williams G.W., Gray G.W., Lacey D., Gemmel P.A. // Polymer. 1986. V. 27. N. 2. P. 185.
10. Parneix J.P., Njeumo R., Legrand C., Le Barny P., Dubois J.C. // Liquid Cryst. 1987. V. 2. N. 2. P. 167.
11. Attard G.S., Williams G. // Polym. Commun. 1986. V. 27. N. 1. P. 2.
12. Attard G.S., Williams G. // Polym. Commun. 1986. V. 27. N. 3. P. 66.
13. Araki K., Attard G.S. // Liquid Cryst. 1986. V. 1. P. 301.
14. Faubert F., Gill J.M., Sixou P., Dandurand J., Lacabanne C. // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1990. V. 178. P. 133.
15. Huggins C.M., St. Pierre L.E., Bueche A.M. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. N. 9. P. 1304.

## Dielectric Relaxation in Liquid-Crystalline Comb-Shaped Polymers with Cyanobiphenyl Groups in the Side Chains

N. A. Nikonorova and T. I. Borisova

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

**Abstract** – Dielectric losses in mesomorphic comb-shaped polymers with a polysiloxane backbone were examined as a function of temperature within the frequency range 30 Hz to 1 MHz. Mesogenic cyanobiphenyl groups were attached to the backbone via spacers of three or five methylene groups or via  $(CH_2)_2O(CH_2)_2$ . Two relaxation processes ( $\alpha$  and  $\delta$ ) were observed, which were related to the reorientation of the lateral and longitudinal components of the dipole moment of mesogenic group. The fact that  $\alpha$ - and  $\delta$ -processes were positioned close to the glass transition on the temperature scale was attributed to the interplay between the segmental motion of the backbone and interactions between mesogenic side groups: segmental mobility is possible only when mesogens are free to move. An external aligning field, leading to homeotropic orientation, enhanced the  $\delta$ -transition and suppressed the  $\alpha$ -transition, the relaxation time and activation energy of the  $\delta$ -transition remaining unaffected.