

УДК 541.64:537.226

ИЗУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖК-ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ И ТОКОВ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ

© 1997 г. В. Е. Древаль*, Г. А. Лущейкин**, В. Г. Куличихин*

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

**Московская государственная академия приборостроения и информатики
107846 Москва, ул. Строгановка, 20

Поступила в редакцию 12.05.97 г.
Принята в печать 01.07.97 г.

Методами диэлектрической релаксации и токов термостимулированной деполяризации в широких диапазонах частот и температур изучены релаксационные переходы в сополиэфире *n*-оксибензойной кислоты с ПЭФ (ПЭФ-1) и сополиэфире *n*-оксибензойной и 2,6-оксинафтойной кислот (ПЭФ-2). Найдены неизвестные ранее переходы в области высоких и низких температур и рассмотрена их связь со строением и структурными особенностями ЖК-полимеров. Высокотемпературные переходы в области 170–190°C (при частоте 1 Гц) объяснены как процессами стеклования (ПЭФ-1), так и наложением на них полиморфных переходов (ПЭФ-2). Установлено, что выше основной температуры стеклования ПЭФ-1 обладает большей молекулярной подвижностью, чем ПЭФ-2. Ограниченнная молекулярная вращательная подвижность ПЭФ-2 сохраняется вплоть до температур, близких к $T_{\text{пп}}$ кристаллических областей полимера.

Электрофизические свойства термотропных ЖК-полимеров и их релаксационные характеристики, обнаруживаемые электрофизическими методами, привлекают внимание многих исследователей. Однако в большинстве случаев уделяется внимание так называемым гребнеобразным полимерам с мезогенными группами в боковой цепи, присоединенным к основной цепи через гибкую развязку [1]. В последние годы число работ в этой области резко возросло. Гораздо реже встречаются работы по электрофизическим свойствам термотропных ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной жесткой цепи. При этом в некоторых работах рассматривают релаксационные явления, исследуемые путем измерения диэлектрических характеристик [2–4], в других используют измерения токов термостимулированной деполяризации (ТСД) [5, 6]. Каждый из этих методов дает информацию о молекулярной подвижности в характерном для него диапазонах частот. В упомянутых работах исследовали как правило один тип ЖК-полимеров. Вместе с тем представляют интерес сравнительное исследование ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной цепи и разной внутримолекулярной подвижностью.

В связи с этим настоящая работа посвящена комплексному исследованию диэлектрических ха-

рактеристик и токов термостимулированной деполяризации ЖК-полимеров, содержащих мезогенные группы в основной цепи и обладающих разной внутримолекулярной подвижностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали широко известные сополиэфир *n*-оксибензойной кислоты (ОБК) и ПЭТФ с мольным соотношением компонентов 60 : 40 (ПЭФ-1)¹ и сополиэфир ОБК с 2,6-оксинафтойной кислотой (ОНК) при мольном соотношении компонентов 73 : 27 (ПЭФ-2)². Образцы для исследования в виде дисков диаметром 25 или 50 мм и толщиной 0.5–0.6 мм получали прессованием из гранул полимеров под давлением 100 атм в течение 15 мин при 260–280°C. Образцы охлаждали до комнатной температуры в течение 15 мин. Электроды наносили термическим напылением алюминия в вакууме на обе поверхности диска.

Образцы ПЭФ-1 поляризовали в постоянном электрическом поле напряженностью 8.0 кВ/см при 180°C, а ПЭФ-2 – при напряженности поля 7.3 кВ/см

¹ ПЭФ-1 был получен в НИИХимволокно (Санкт-Петербург) Б.Х. Стрельцом.

² Продукт марки Вектора А-950 (фирма "Hoechst Celanese", USA).

и 210°C. Образцы выдерживали при этих температурах 30 мин, а затем охлаждали под напряжением в течение 20 мин до комнатной температуры.

Диэлектрические измерения проводили с помощью моста переменного тока $P = 5083$ с термокамерой ТК-500 и терморегулятором — программатором БТП-74. Подробнее методика исследования описана в работе [7]. Измерение токов ТСД предварительно поляризованных в электрическом поле образцов осуществляли с помощью электрометрического усилителя ВК 2-16. Линейный нагрев со скоростью 2 град/мин обеспечивал программатор БТП-78. Использовали стандартную измерительную ячейку с прижимными электродами [8, 9]. Обработку полученных данных (в частности построение диаграмм Коула-Коула [10, 11]) проводили с помощью ЭВМ, используя специально разработанные программы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ ПЭФ-1 в диапазоне -120 ... +280°C при частоте 300 Гц—100 кГц.

Как видно, наблюдается три области релаксации: первая — при 210–260°C, вторая, более слабо выраженная, в интервале 60–90°C и третья в области низких температур (-60 ... +20°C). Величины ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ резко возрастают выше 250°C. Этот эффект наблюдается тем раньше, чем ниже частота. Резкий рост ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ связан, очевидно, с увеличением проводимости образца. Высокотемпературный максимум и соответствующая ему α -релаксация, наблюдаемые методом диэлектрической релаксации, в настоящей работе описаны впервые. Низкотемпературная β -релаксация подтверждается данными работы [12]. Размытый релаксационный переход в области 60–90°C соответствует, по-видимому, α' - и α'' -релаксациям, обнаруженным в той же работе.

Для детализации переходов, обнаруживаемых диэлектрическим методом, полезно использовать температурную зависимость токов ТСД, которая может дать дополнительную информацию о механизме подвижности различных фрагментов цепи. Токи термостимулированной деполяризации ПЭФ-1 изучали в диапазоне -140 ... +160°C. Полученные результаты в виде зависимости тока ТСД I от температуры приведены на рис. 3. При этом наблюдается серия резко выраженных максимумов при 118, 88, 57, 28°C, плечо на зависимости $I = \phi(T)$ при -80°C и увеличение I с уменьшением температуры в области -120 ... -140°C. Последнее предполагает наличие максимума и

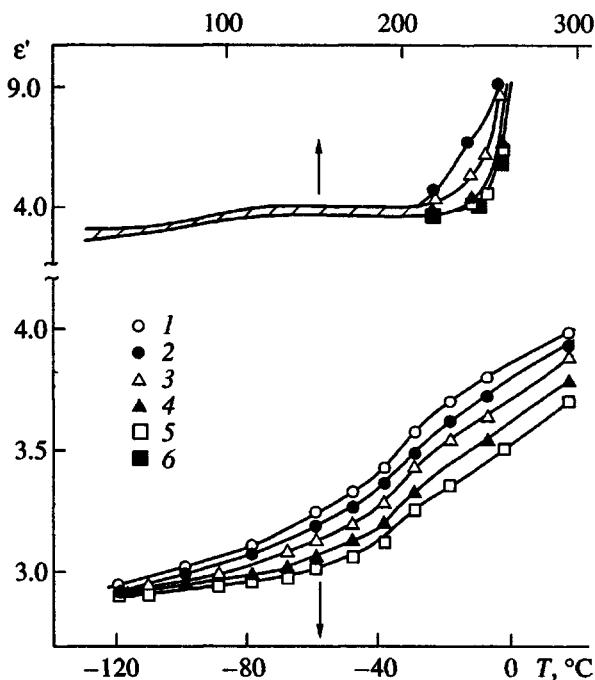


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ПЭФ-1 при частоте 0.3 (1), 1 (2), 3 (3), 10 (4), 30 (5) и 100 кГц (6). На заштрихованном участке кривой частотная зависимость ϵ' в приведенном масштабе практически отсутствует.

соответствующего ему перехода в этой области температур при дальнейшем ее понижении.

В работе [6] наблюдали максимумы тока ТСД для ПЭФ-1 лишь при 65 и 100°C для образцов, поляризованных при 50°C. Эти максимумы смешались в область более высоких температур с увеличением температуры поляризации из-за (как полагают авторы) происходящих при этом отжиговых явлений.

Прежде чем сделать отнесение наблюденных в ПЭФ-1 переходов, рассмотрим соответствующие первичные экспериментальные данные для ПЭФ-2. Это обосновано главным образом тем, что компонентом с преимущественным содержанием в обоих сополиэфирах является ОБК.

В случае ПЭФ-2 температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь были определены при частотах 1–100 кГц в диапазоне 16–290°C (рис. 4 и 5). Видно, что ϵ' значительно возрастает с увеличением температуры в области 20–150°C и особенно при приближении к 290°C. Дисперсия тангенса

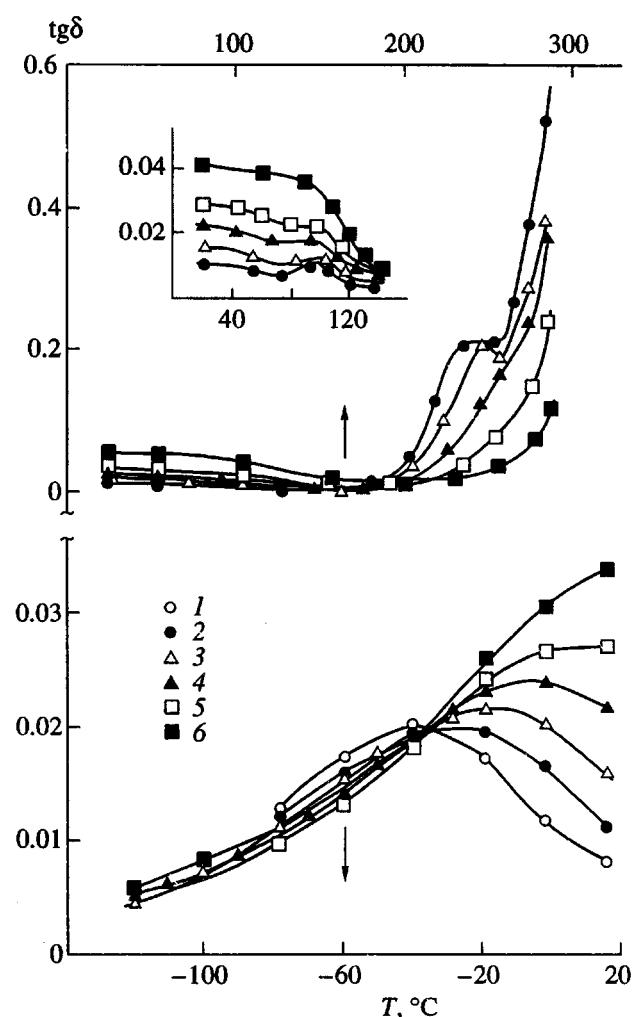


Рис. 2. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ПЭФ-1 при частоте 0.3 (1), 1 (2), 3 (3), 10 (4), 30 (5) и 100 кГц (6).

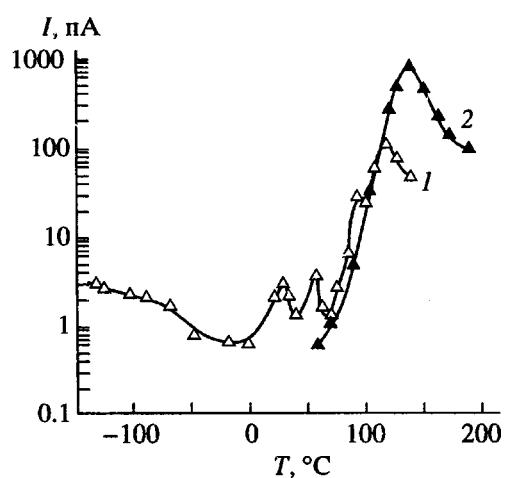


Рис. 3. Температурная зависимость тока термостимулированной деполяризации ПЭФ-1 (1) и ПЭФ-2 (2).

угла диэлектрических потерь при высоких температурах имела размытый характер.

В дополнительных опытах было найдено, что при этих температурах ПЭФ-2 обладает повышенной проводимостью, что иллюстрируется температурной зависимостью объемного сопротивления R_v на рис. 4. Значения тангенса угла диэлектрических потерь, обусловленные проводимостью, равны $\operatorname{tg} \delta_R = 1/2\pi f \epsilon_0 R_v$, где $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ Ф/м, f – частота измерений [7]. В области 180–280°C их вычитали из полученных экспериментально значений $\operatorname{tg} \delta_3$. На рис. 5 приведены откорректированные таким образом величины $\operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} \delta_3 - \operatorname{tg} \delta_R$. После такой обработки первичных экспериментальных данных удается зарегистрировать три области релаксации (при 225–270°C, 100–140°C, слабо выраженную при 30–80°C), из которых высокотемпературная в интервале 225–270°C ранее не была описана.

Для ПЭФ-2 измерения токов ТСД были проведены в диапазоне 50–190°C. Видно (рис. 3), что ПЭФ-2 обладает четко выраженным максимумом тока ТСД при 138°C.

Известно [8], что эквивалентная частота максимума токов ТСД, соответствующего молекулярной подвижности, при 20–100°C равна 2×10^{-4} Гц, а для максимумов при низких температурах (ниже -20°C) – 10^{-5} Гц. (Эквивалентную частоту измерения по токам ТСД получают из соотношения $f_{\text{экв}} = 1/2\pi\tau$, где τ – время релаксации, равное обычно 400–600 с, которое зависит от температуры по формуле $\tau = \text{const} \exp(E_a/RT)$, а E_a – энергия активации процесса релаксации.) Таким образом, приведенные результаты по ТСД дополняют результаты диэлектрических измерений при высоких частотах данными измерений в области низких частот. Это позволяет уточнить значения температур переходов, установленных методом измерения диэлектрических потерь, а также выявить дополнительные релаксационные переходы.

По частотной зависимости диэлектрических потерь $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ была построена зависимость частоты максимума потерь f_m от температуры T для ПЭФ-1 и ПЭФ-2 (рис. 6 и 7 соответственно). Там же дополнительно приведены данные работ [12] для ПЭФ-1 и [2] для ПЭФ-2. В использованных координатах экспериментальные точки, полученные диэлектрическим методом и методом ТСД укладываются на единые прямые.

Далее рассчитали энергию активации E_a процессов релаксации ПЭФ-1 (рис. 6), оказавшуюся равной 254, 440 и 1900 кДж/моль соответственно для α -, α' - и α'' -релаксаций. Для β -релаксации (прямая IV) $E_a = 47$ кДж/моль. В работе [12] получили несколько более высокие значения E_a для

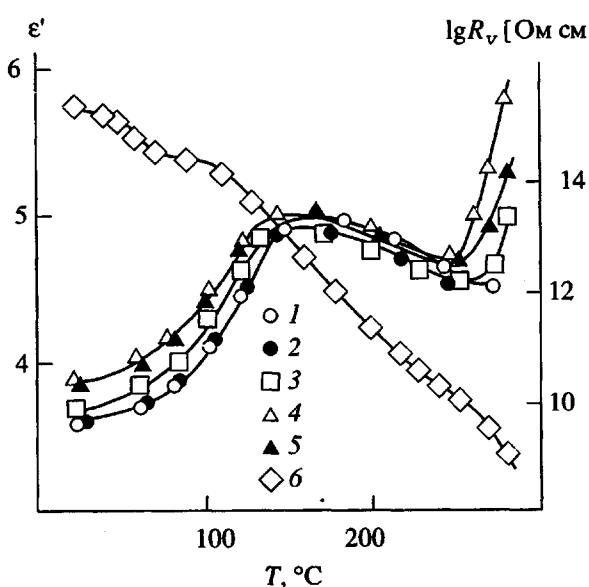


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости при частоте 1 (1), 3 (2), 10 (3), 30 (4) и 100 кГц (5) и объемного сопротивления при постоянном токе R_v (6) для ПЭФ-2.

β -релаксации, равное 56 кДж/моль. Предэкспоненциальный множитель f_0 в формуле Аррениуса, описывающей наблюдаемые зависимости, равен для β -релаксации 10^{13} Гц, что типично для локальной молекулярной подвижности. В случае α -релаксации $f_0 \sim 10^{25}$ Гц. Еще большие значения имеет f_0 для α' - и α'' -релаксационных процессов. Все это характерно для кооперативной подвижности элементов структуры полимеров [13].

В целом температуры α -релаксационных переходов, определенные из рис. 6 при частоте 1 Гц, располагаются по мере их убывания в следующем

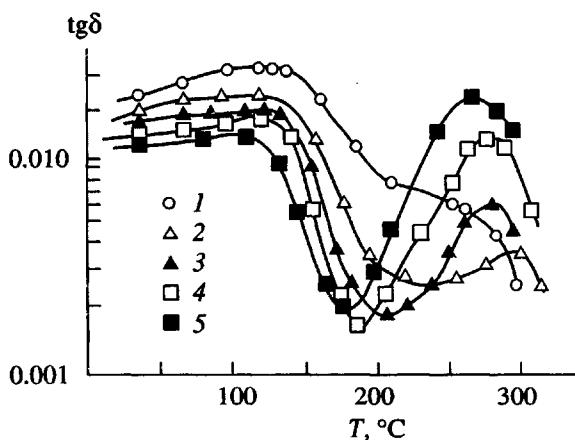


Рис. 5. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ПЭФ-2 при частоте 1 (1), 3 (2), 10 (3), 30 (4) и 100 кГц (5).

порядке: 173, 89, 60°C, а температура β -перехода при той же частоте оказывается равной -68°C.

Известно, что сополиэфиры ОБК и ПЭТФ являются микроблочными полимерами, содержащими области, обогащенные ОБК или ПЭТФ [14–16]. При этом обогащенные ОБК области (домены) образуют непрерывную, а обогащенные ПЭТФ домены – дискретную фазы. В этой связи установленный высокотемпературный α -переход соответствует температуре стеклования доменов полиэфира, обогащенных ОБК, которая равна по данным ДСК 167–182°C [14, 15].

Переходы при 89 и 60°C также связаны с релаксационными процессами стеклования, но происходящими уже в доменах ПЭФ-1, обогащенных ПЭТФ. Именно эту область температур часто рассматривают как основную область стеклования сополимеров ОБК и ПЭТФ. При этом максимум при 89°C соответствует, по-видимому, стеклованию ПЭТФ-фрагментов, находящихся вблизи кристаллитов, а максимум при 60°C – стеклованию фрагментов ПЭТФ в его неупорядоченной части [17].

Данные, полученные для ПЭТФ [18], свидетельствуют о размораживании локальной подвижности в его макромолекулах при -80°C и частоте 1 Гц. Отсюда можно полагать, что и в случае ПЭФ-1 β -переход обусловлен размораживанием подвижности фрагментов этиленгликоля и терефталевой кислоты. К такому же мнению приходят и авторы работы [12].

Если вспомнить результаты измерения токов ТСД, то низкотемпературная релаксация должна наблюдаться при $< -100^\circ\text{C}$ (рис. 3). Имея в виду рассмотренное выше частотное соответствие диэлектрических потерь и токов ТСД, необходимо

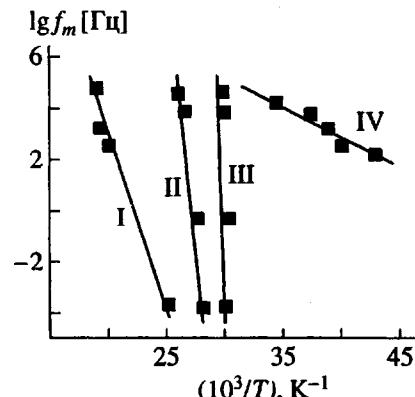


Рис. 6. Температурная зависимость частоты максимума диэлектрических потерь ПЭФ-1. I – α -потери, II – α' -потери, III – α'' -потери, IV – β -потери.

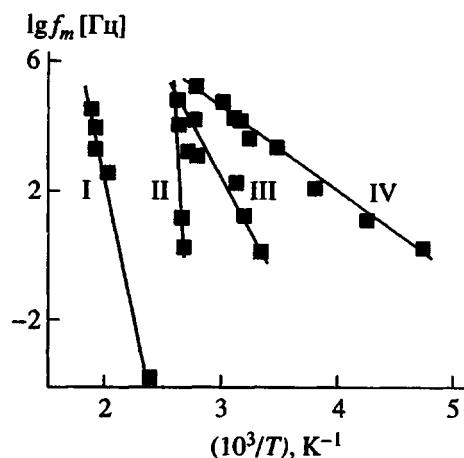


Рис. 7. Температурная зависимость частоты максимума диэлектрических потерь ПЭФ-2. I – α -потери, II – α' -потери, III – β -потери, IV – β' -потери.

данные диэлектрических измерений экстраполировать к частоте 10^{-5} Гц. Такая экстраполяция приводит к переходу при -125°C , т.е. к температуре, лежащей в области подъема тока ТСД в области предельно низких температур. Однако физическая природа этого перехода неясна. Неясной остается также и природа переходов при 28 и -80°C , обнаруживаемых методом токов ТСД.

В случае ПЭФ-2 на рис. 7 изображены зависимости $lg f_m = \phi(1/T)$ для четырех релаксационных переходов. При этом две из них (прямые II и IV) близки к соответствующим зависимостям, полученным в работе [2].

Не наблюдавшаяся ранее высокотемпературная зависимость (прямая I) построена по данным диэлектрической релаксации и токов ТСД. При переходе от первой к четвертой прямой энергия активации релаксационного процесса изменяется в ряду $270, 710, 130$ и 51 кДж/моль. Что касается температур переходов при 1 Гц для рассматриваемых релаксационных процессов, то они в том же ряду оказываются равными $187, 107, 20$ и -60°C .

В целом, судя по высоким значениям E_a и f_0 , высокотемпературные переходы носят кооперативный характер, т.е. отвечают процессам α -релаксации. Ниже переход при 187°C будем именовать α -переходом, а при 107°C – α' -переходом. Температурный переход при -60°C , исходя из значений E_a и $f_0 = 10^{-15} \text{ с}^{-1}$, обусловлен локальной подвижностью в цепи, и ниже он будет именоваться как β' -переход. Что касается перехода при 20°C (именуемого ниже β -переходом), то в этом случае E_a и $f_0 = 10^{-16} \text{ с}^{-1}$ несколько отличаются в сторону больших значений по сравнению со значениями энергии активации и f_0 , характерными для локальной подвижности. Однако они значительно

меньше соответствующих величин для кооперативной подвижности.

При анализе рассматриваемых переходов следует иметь в виду, что, в отличие от ПЭФ-1 ПЭФ-2 является статистическим гетерофазным сополимером [19], содержащим (в зависимости от термической предыстории) 70–90% замороженной ЖК-фазы и 30–10% кристаллической фазы. Структура ЖК-фазы описывается как смектическая с апериодической слоевой упаковкой, которая при плавлении переходит в нематическую fazу [20].

Согласно данным работы [4], β - и β' -переходы в ПЭФ-2 обусловлены вращательной подвижностью соответственно оксиафтойного и оксибензойного фрагментов цепи. При этом в случае β -перехода, по-видимому, правильнее говорить о размораживании подвижности не отдельных фрагментов ОНК или ОБК, а их комбинаций (диад, триад и т.п.).

Гораздо сложнее обстоит дело с идентификацией α - и α' -переходов. По этому вопросу в литературе нет единого мнения. Так, авторы работы [20] наблюдали методами механической динамической релаксации широкий мультиплетный максимум тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta_m$ в интервале 30 – 170°C . Этому же интервалу соответствовало скачкообразное возрастание теплоемкости. В то же время в работе [4] отмечают два четких максимума тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta_m$ в области 25 и 100°C , а согласно данным работы [21], $\operatorname{tg} \delta_m$ увеличивается с повышением температуры в интервале 150 … 190°C .

Учитывая, что состав микрофаз, а также состояние границы раздела между ними в ПЭФ-2 остаются неисследованными, детальное рассмотрение его α - и α' -переходов в настоящее время затруднено. Однако здесь можно высказать ряд общих суждений. Так, согласно данным работы [20], область 180 – 200°C – верхняя граница стеклования ПЭФ-2, и в этой же области происходит полиморфный переход из ромбической в гексагональную фазу. Этот переход связывают с проявлением высокочастотных ротационных колебаний сегментов макромолекул [22]. По-видимому, следствием наложения стеклования и полиморфного перехода является высокотемпературный α -переход в ПЭФ-2. Заметим, что экстремальное изменение $\operatorname{tg} \delta_m$ наблюдалось также при полиморфном переходе в ПТФЭ [23].

Что касается α' -перехода, то он, по-видимому, обусловлен размораживанием вращательной подвижности протяженных участков цепи, в которые входят фрагменты и ОБК и ОНК, но с разным мольным соотношением. Отвечающая ему температура перехода может быть рассмотрена как основная температура стеклования ПЭФ-2. Ему также соответствуют большие, чем в случае α -перехода, величины E_a и f_0 .

Согласно работе [24], карбонильная группа C=O образует с ароматическим циклом, с которым она непосредственно связана, устойчивую планарную конфигурацию, и вращение возможно лишь вокруг связи второй кислород сложноэфирной группы—углерод другого ароматического цикла или алифатической группы. Отсюда следует связь локальной подвижности в рассматриваемых ЖК-полимерах с размораживанием подвижности не просто сложноэфирной группы, а подвижности единого фрагмента, образованного группой C=O и ароматической группой.

Изменение подвижности при переходе через температуру стеклования может быть обусловлено лишь размораживанием вращательной подвижностью жестких вытянутых макромолекул указанных полимеров, особенно в случае ПЭФ-2, не содержащего гибких фрагментов этиленгликоля в цепи. В этой связи представляет интерес оценить релаксационные характеристики и вращательную подвижность в ПЭФ-1 и ПЭФ-2 при температурах, лежащих выше температуры α -перехода, и сравнить их с подвижностью в области β -релаксации.

На рис. 8 приведены зависимости Коула–Коула [10, 11, 13] для обоих полимеров при сравнительно низких температурах в области локальной подвижности фрагментов ОБК и ОНК, а также при высоких температурах 240 и 260°C, т.е. значительно выше температуры α -перехода. Эти зависимости имеют форму симметричных дуг. Расчитанные по ним статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_c , диэлектрическая проницаемость ϵ_∞ при $f \rightarrow \infty$ и инкремент диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon = \epsilon_c - \epsilon_\infty$ приведены в таблице.

Видно, что величины $\Delta\epsilon$ обоих полимеров сравнительно близки друг другу при низких температурах (-3°C для ПЭФ-1 и -7.5°C для ПЭФ-2), относящихся к области локальной подвижности. Однако они сильно различаются и возрастают при переходе к 240–260°C, свидетельствуя о значительном повышении подвижности в ПЭФ-1 и ПЭФ-2 выше α -перехода, особенно в случае ПЭФ-1.

В таблице представлены также значения параметра распределения $1 - \lambda$ времен релаксации по Коулу–Коулу [7, 10, 13]. При этом $\lambda = 0$ соответствует одному времени релаксации, а его увели-

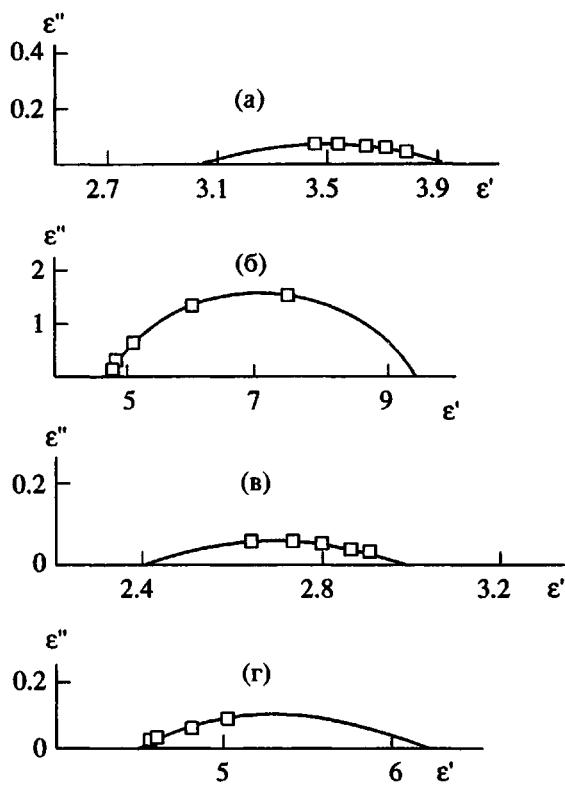


Рис. 8. Диаграммы Коула–Коула для ПЭФ-1 при -3 (а) и 240°C (б) и ПЭФ-2 при -7.5°C (в) (расчет по данным работы [21]) и 260°C (г).

чение отражает расширение релаксационного спектра. Видно, что в области температур локальной подвижности оба полимера имеют близкие значения $1 - \lambda$, укладывающиеся в интервал 0.2–0.4, характерный для дипольно-групповых потерь обычных полимеров. Вместе с тем для ПЭФ-1 при 240°C $1 - \lambda = 0.76$ находится в области значений 0.4–0.8, характерных для дипольно-сегментальных потерь гибкоцепных полимеров

Диэлектрические параметры ПЭФ-1 и ПЭФ-2, рассчитанные из диаграмм Коула–Коула

T°, C	ϵ_c	ϵ_∞	$\Delta\epsilon$	$1 - \lambda$
ПЭФ-1				
-3.0	3.91	3.01	0.89	0.26
240.0	9.40	4.80	4.60	0.76
ПЭФ-2				
-7.5	3.50*	2.88*	0.60*	0.22*
260.0	6.19	4.46	1.73	0.15

* Рассчитано по данным работы [2].

выше температуры стеклования. По-видимому, достаточно высокая подвижность в нематическом расплаве выше температуры α -перехода ПЭФ-1 обусловлена присутствием в его цепи фрагментов, обогащенных ПЭТФ.

Обращает на себя внимание низкое значение $1 - \lambda = 0.15$ для ПЭФ-2 при 260°C. Это, как и более низкое значение $\Delta\epsilon$, свидетельствует о более ограниченной подвижности элементов структуры ПЭФ-2 по сравнению с ПЭФ-1 в области температур выше α -перехода в области предплавления полимера, а также о широком распределении времен его релаксации. Очевидно, такое поведение обусловлено высокой жесткостью цепи ПЭФ-2, содержащей только ароматические фрагменты.

Дополнительные сведения о подвижности ПЭФ-2 при 260°C могут быть получены из анализа величины эффективного дипольного момента $\mu_{\text{эф}}$, рассчитанного с помощью уравнения Онзагера [7, 13]

$$\epsilon_c - \epsilon_\infty = 4\pi n \epsilon_c \mu_{\text{эф}}^2 (\epsilon_\infty + 2)^2 / 9kT(2\epsilon_c + \epsilon_\infty), \quad (1)$$

где n – общее число диполей в единице объема (при подсчете n исходили из собственных дилатометрических данных при 260°C), k – постоянная Больцмана. Нашли, что для ПЭФ-2 $\mu_{\text{эф}} = 1.03$ Д.

Согласно работе [2] компонента дипольного момента сложноэфирной группы, перпендикулярная цепи ПЭФ-2 и ответственная за ее вращательное движение, $\mu_{\text{вр}} = 1.40$ Д. Отсюда следует, что корреляционный параметр $g = \mu_{\text{эф}}^2 / \mu_{\text{вр}}^2$, характеризующий заторможенность подвижности макромолекул, равен 0.54 для ПЭФ-2. Эта величина ниже значения $g = 0.7$ –0.8, характерного для изотропных расплавов гибкоцепных полимеров [25].

Приведенный расчет носит приближенный характер. Тем не менее он свидетельствует о значительной заторможенности осевого вращения макромолекул ПЭФ-2 или о колебательном характере их вращения вокруг оси в области выше температуры α -перехода и вблизи $T_{\text{пл}}$ полимера. Очевидно, такая пониженная вращательная подвижность макромолекул ПЭФ-2 обусловлена как наличием в этих условиях кристаллической решетки, так и ЖК-порядка, сохраняющегося (правда в другой модификации) и выше $T_{\text{пл}}$ полимера [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 296.

2. Alhaj-Mohammed M.H., Davies R.G., Jawad S.A., Ward I.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1988. V. 26. № 8. P. 1751.
3. Laupredre F., Noel C., Jenkins W.N., Williams G. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1985. V. 79. P. 191.
4. Green D.J., Davies G.R., Ward I.M., Alhaj-Mohammed M.H., Jawad S.A. // Polymers for Advanced Technologies. 1990. V. 1. № 1. P. 41.
5. Древаль В.Е., Бубман С.З., Раджабов З.Р., Матухина Е.В., Разумовская И.В., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 475.
6. Brostow W., Kaushik B.K., Mall S.B., Talwar M. // Polymer. 1992. V. 33. № 22. P. 4687.
7. Лущейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988.
8. Лущейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984.
9. Электреты / Под ред. Сесслера Г. М.: Мир, 1983.
10. Cole K.S., Cole R.H. // J. Phys. Chem. 1941. V. 9. P. 341.
11. Cole R.H. // J. Phys. Chem. 1955. V. 23. P. 493.
12. Gedde U.W., Buerger D., Boid R.H. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 5. P. 988.
13. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С., Эйдельштадт М.П., Койков С.Н., Шуваев В.П., Борисова М.Э. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б.И. Л.: Химия, 1986.
14. Menczel J., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 6. P. 1433.
15. Sun Tong, Lin Y.G., Winter H.H., Porter R. // Polymer. 1989. V. 30. № 7. P. 1257.
16. Hedmark P.G., Werner P.E., Westdahl M., Gedde U.W. // Polymer. 1989. V. 30. № 11. P. 2068.
17. Лущейкин Г.А., Войтешенок Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 429.
18. Coburn J.C., Boyd R.H. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2238.
19. Blackwell J., Bismas A., Bonart R.C. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 6. P. 2126.
20. Антипов Е.М., Артамонова С.Д., Волегова И.А., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 800.
21. Weinkauf D.H., Paul D.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1992. V. 30. № 5. P. 817.
22. Платэ Н.Ф., Антипов Е.М., Куличихин В.Г., Задорин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 57.
23. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980.
24. Hummel J.P., Flory P. // Macromolecules. 1980. V. 1. № 3. P. 479.
25. Борисова Т.И., Бурштейн Л.В. // Тагер А.А. "Физикохимия полимеров". М.: Химия, 1978. Гл. 9.

Dielectric Relaxation of Rigid-Chain Thermotropic LC Polymers Studied by the Methods of Dielectric Losses and Thermostimulated Depolarization Current

V. E. Dreval*, G. A. Lushcheikin**, and V. G. Kulichikhin*

* Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

** Moscow State Academy of Instrument Building and Informatics,
ul. Stromynka 20, Moscow, 107846 Russia

Abstract—Relaxation transitions in a copolyester of *p*-hydroxybenzoic acid and PET (PEE-1) and a copolyester of *p*-hydroxybenzoic and 2,6-hydroxynaphthoic acids (PEE-2) were studied by the methods of dielectric relaxation and thermostimulated depolarization current in a wide range of frequencies and temperatures. Earlier unknown transitions at high and low temperatures were revealed, and their relation to the structure and structural peculiarities of LC polymers was considered. High-temperature transitions at 170–190°C (at a frequency of 1 Hz) were explained by the processes of glass transition (PEE-1) as well as by their superposition with polymorphic transitions (PEE-2). At temperatures above the principal glass transition temperature, PEE-1 was shown to possess a higher molecular mobility as compared to PEE-2. The hindered rotational mobility of PEE-2 was preserved up to temperatures close to the melting temperature T_m of the crystalline regions of polymer.