

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЛИНЕЙНЫХ И СШИТЫХ ПОЛИМЕРАХ С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ, ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВНЕШНИМ ПОЛЕМ¹

© 1997 г. Н. А. Никонорова*, Е. Б. Барматов**, Т. И. Борисова*, В. П. Шибаев**

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31** Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 01.07.96 г.

Принята в печать 18.09.96 г.

В нематическом и изотропном состояниях исследована релаксация дипольной поляризации линейных и сшитых образцов гребнеобразного полимера – 1,4-(4-циан-4-бифенилокси)бутилосикарбонил полиэтилена. Вблизи температуры стеклования наблюдаются две перекрывающиеся области диэлектрических потерь (α и δ), связанные с движением продольной и поперечной составляющих дипольного момента мезогенного фрагмента. Показано, что различие параметров дипольной релаксации в образцах, ориентированных постоянным электрическим или механическим сдвиговым полем, связано с разной ориентацией мезогенных групп. Рассчитаны параметры распределения времен релаксации каждого из релаксационных процессов, а также параметр порядка в ориентированных образцах в зависимости от температуры. Образование относительно редкой пространственной сетки существенно не влияет на характеристики релаксационных процессов. Диэлектрические исследования подтверждают существование эффекта ориентационной “памяти”, ранее обнаруженного в сшитых образцах изученного полимера.

ВВЕДЕНИЕ

Одна из главных особенностей ЖК-полимеров – их способность к ориентации во внешних полях: электрическом, магнитном или механическом. Результатом ориентации является появление анизотропии макроскопических свойств, в частности комплексной диэлектрической проницаемости. Теоретически установлены количественные связи между степенью ориентации (параметром порядка) и величинами диэлектрических потерь и проницаемости [1–4]. В связи с этим диэлектрическую спектроскопию широко используют как один из информативных методов изучения особенностей и кинетики формирования ориентированных структур в ЖК-полимерах [5–9].

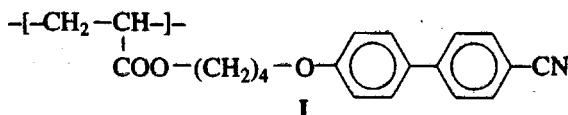
В наших предыдущих публикациях исследован процесс ориентации и переориентации в магнитном поле [10, 11] фракций гребнеобразного жидкокристаллического 1,4-(4-циан-4-бифенилокси)бутилосикарбонил полиэтилена

Используя метод широкополосной ПМР-спектроскопии, были определены основные параметры ориентационного процесса, включая такие важные характеристики полимера I, как параметр порядка и коэффициенты вращательной вязкости. Диэлектрические исследования близких по структуре гребнеобразных полимеров описаны в работах [12, 13].

Настоящая работа посвящена изучению релаксационного поведения и молекулярной подвижности линейных и сшитых образцов полимера I. Основное внимание было уделено сравнительному изучению механизма и количественной оценки параметров процессов диэлектрической ориентации для ЖК-полимера I, ориентированного во внешнем электрическом и механическом полях. Сопоставление полученных данных для линейных и радиационно-сшитых образцов позволило оценить вклад пространственной сетки в ориентационное и диэлектрическое поведение ЖК-полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – 1,4-(4-циан-4-бифенилокси)бутилосикарбонил полиэтилен (полимер I) получали радикальной полимеризацией соответствующего мономера в бензоле (инициатор ДАК) [10, 14]. Полимер фракционировали методом



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проекта 96-03-33849а и 96-03-33820) и Программы Европейского Сообщества (contract ERBCITDCT 940062).

дробного осаждения (растворителем служила смесь дихлорэтана и ацетонитрила в соотношении 4 : 1, осадитель – метанол).

Для настоящего исследования использовали одну из фракций полимера I, молекулярную массу которой определяли вискозиметрическим методом. Измерения проводили с использованием капиллярного вискозиметра Уббелоде при 30°C, растворитель – смесь 1,2-дихлорэтана и ацетонитрила (4 : 1). ММ рассчитывали по уравнению $[\eta] = KM^\alpha$, где $\alpha = 0.64 \pm 0.02$ и $K = (0.06 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ дL/g [15]. Исследуемая фракция полимера I имела $M = 1.8 \times 10^5$.

Согласно данным поляризационной микроскопии, микрокалориметрии и РСА, полимер I во всей области существования мезофазы является нематиком [10] с температурой просветления $T_{\text{пр}} = 123.4^\circ\text{C}$ и температурой стеклования $T_c = 56^\circ\text{C}$.

Для получения сетчатых ЖК-полимеров использовали метод радиационного сшивания [16–18]. Полимер перед приготовлением образцов для радиационного облучения предварительно дегазировали в вакууме при температуре, на 20–30 градусов превышающей $T_{\text{пр}}$. Затем образцы полимера помещали в стеклянную ампулу и вакуумировали (0.133 Па). Ампулы запаивали и помещали в кобальтовый источник γ -излучения. Полимер облучали при комнатной температуре, т.е. в стеклообразном состоянии. Мощность источника (^{60}Co) составляла 6 кГр/ч. При данной мощности γ -излучения радиационный разогрев образца был незначителен и температура образца не превышала его температуры стеклования. Для получения ориентированных сшитых ЖК-полимеров облучению подвергали образцы, предварительно ориентированные в электрическом и механическом полях.

Ранее было показано [17], что исследуемый полимер под действием γ -излучения преимущественно сшивается, о чем свидетельствует низкое значение отношения радиационно-химического выхода деструкции $G(S)$ к радиационно-химическому выходу сшивания $G(X)$: $G(S)/G(X) = 0.11$.

Суммарная доза γ -излучения составляла 2.0 МГр, что соответствует образованию полимерной сетки со средним числом сшивок, приходящихся на одну макромолекулу, равным 2.5 [17].

Диэлектрические измерения проводили на образцах ориентированного и неориентированного полимера I. Тангенс угла диэлектрических потерь $\tg \delta$ и электрическую емкость C определяли на мосте TR-9701 в диапазоне частот 0.03–1000 кГц и температур 0–200°C в двухэлектродной ячейке с прижимными электродами. Образцы полимера, пригодные для диэлектрических исследований, представляют собой полученные прессованием пленки толщиной 30–100 мкм и диаметром 1–2 см.

Ориентацию полимерных пленок осуществляли во внешнем электрическом поле или путем механического сдвига. В первом случае полимерную пленку нагревали в измерительной ячейке до

130°C, т.е. на несколько градусов выше $T_{\text{пр}}$, прикладывали напряжение 150 В, выдерживали в данных условиях 15 мин и затем, не снимая напряжения, медленно охлаждали со скоростью 1 град/мин из изотропного расплава до температуры ниже T_c . При ориентации механическим сдвигом образец нагревали до 90–100°C, т.е. выше T_c , но ниже $T_{\text{пр}}$, что соответствовало ЖК-состоянию. Затем верхний электрод смещали относительно нижнего. При этом после ориентации механическим сдвигом полимерная пленка из мутной становилась прозрачной, и это в данном случае являлось визуальным критерием образования ориентированной структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диэлектрическая релаксация неориентированных и ориентированных в электрическом и механическом полях несшитых образцов ЖК-полимера I

Прежде всего рассмотрим особенности температурных зависимостей $\tg \delta$ неориентированного образца полимера I и образцов, ориентированных механическим или постоянным электрическим полем.

Видно, что для исходного неориентированного образца вблизи T_c в нематической фазе наблюдаются две перекрывающиеся области релаксации дипольной поляризации (рис. 1а). Одна из них проявляется только в виде плеча со стороны низких температур, поэтому в данном случае определить температурно-частотные координаты низкотемпературной области не представляется возможным. По аналогии с результатами работ [19–21] можно предположить, что наблюдаемые области диэлектрических потерь соответствуют так называемым α - (плечо на низкотемпературной ветви кривой) и δ - (доминирующий пик при более высоких температурах) релаксационным процессам. Эти процессы связаны с движением перпендикулярной μ , и параллельной μ , составляющих дипольного момента мезогенной группы, т.е. с вращением мезогенных групп относительно их длинной и короткой оси. Движения продольного и перпендикулярного компонентов дипольного момента имеют различные времена релаксации, следовательно, дают начало двум процессам релаксации дипольной поляризации.

В полимере I продольная компонента дипольного момента мезогенной группы μ , связана с дипольным моментом нитрильной группы, который направлен вдоль оси мезогена и составляет 4.05 Д. Поперечная составляющая μ , дипольного момента обусловлена наличием простой эфирной группы, примыкающей к мезогену и участвующей в движении вместе с последним. Дипольный момент этой группы равен 1.22 Д.

Известно, что интенсивность диэлектрического процесса может быть оценена по максималь-

му значению фактора диэлектрических потерь ϵ''_{\max} или $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ из температурных или частотных зависимостей указанных выше величин ($\epsilon'' = \epsilon' \times \operatorname{tg} \delta$, где ϵ' – диэлектрическая проницаемость). При этом $\epsilon'' = \mu_{\text{эфф}}^2 N / 3kT$ (N – число диполей в единице объема, $\mu_{\text{эфф}}$ – эффективный дипольный момент). Это означает, что полученные в настоящей работе значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ для α - и δ -процессов пропорциональны μ_r^2 и μ_i^2 . Поскольку для полимера I, как было указано выше, $\mu_r > \mu_i$, в неориентированном исходном образце должен доминировать δ -процесс, что и демонстрирует рис. 1а.

Для неориентированного образца, как видно из рис. 2 (кривая 1), интенсивность диэлектрического поглощения в области δ -процесса практически не изменяется в широком интервале температур, включая переход из мезофазы в изотропное состояние. Это значит, что взаимная корреляция продольных компонентов дипольного момента, а, следовательно, и ориентация длинных осей мезогенных групп при переходе в изотропное состояние для неориентированных образцов сохраняет неизменной.

Для образцов, ориентированных механическим сдвигом, диэлектрическое поведение по сравнению с неориентированным образцом резко меняется (рис. 1б). Так, интенсивность диэлектрического поглощения δ -процесса падает в 3 раза (с 0.1 до 0.03). При этом оказывается возможным достаточно надежно определить температурное положение и высоту α -пика. Вблизи перехода в изотропное состояние значение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ для δ -пика возрастает и при $T_{\text{пр}}$ становится таким же, как и в неориентированном образце (рис. 2, кривая 2). За 10–15 градусов до $T_{\text{пр}}$ α -пик перекрывается более интенсивным δ -пиком.

Для образца, ориентированного электрическим полем (рис. 1в), наблюдали по сравнению с исходным неориентированным образцом резкий рост $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ (с 0.1 до 0.18) для δ -процесса. При этом α -пик полностью исчезает. Вблизи $T_{\text{пр}}$ значение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ δ -пика уменьшается с ростом температуры, достигая при $T_{\text{пр}}$ значений, характерных для неориентированного образца (рис. 2, кривая 3).

Величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ или ϵ''_{\max} в ориентированных образцах связаны с движением соответствующих компонент эффективного дипольного момента. Последние изменяются в зависимости от корреляции дипольных моментов, также меняющихся при появлении преимущественной ориентации мезогенных групп под действием внешних ориентирующих полей. Поэтому значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ ориентированных образцов зависят от степени ориентации, т.е. от параметра порядка S , характера или типа ориентации и величины соотношения между μ_r и μ_i .

Из рис. 1 и 2 следует, что ориентация, наведенная сдвиговым механическим или постоянным эле-

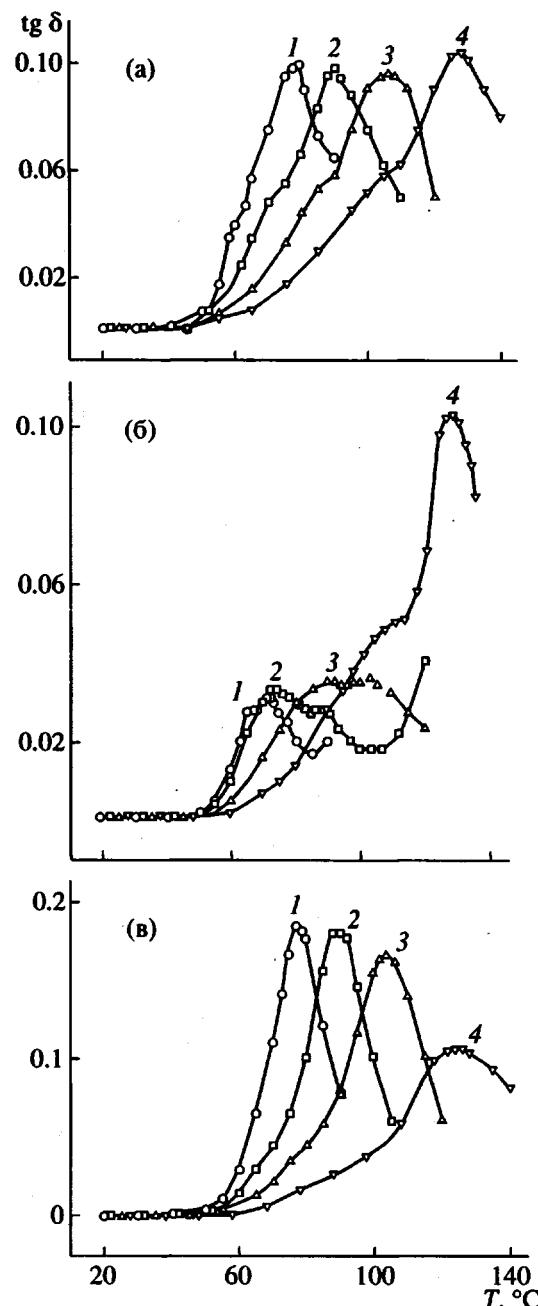


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для неориентированного (а), ориентированного механическим сдвигом (б) и ориентированного электрическим полем (в) образцов гребнеобразного ЖК-полимера I при частотах 0.1 (1), 1 (2), 10 (3) и 300 кГц (4).

ктрическим полями, оказывает на величину $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ противоположное действие. Можно полагать, что это связано с различием типа ориентации – планарной или гомеотропной соответственно.

Элементарный расчет показывает [4], что при μ_r , заметно большем, чем μ_i , гомеотропная ориентация (директор n параллелен измерительному

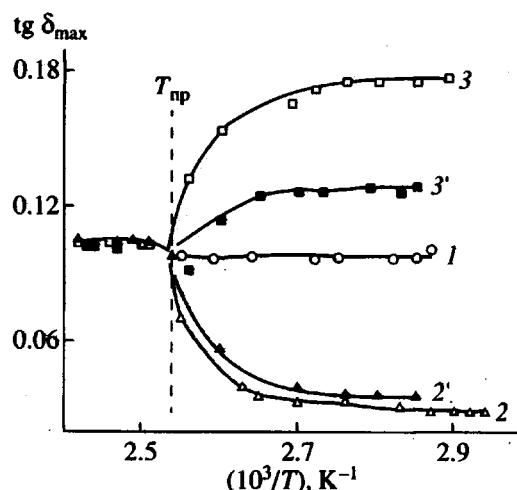


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ от обратной температуры при различных частотах в области δ -процесса для неориентированного (1), ориентированного механическим сдвигом (2) и электрическим полем (3) образцов гребнеобразного ЖК-полимера I, и радиационно-сшитых образцов того же полимера после предварительной ориентации механическим сдвигом (2') и электрическим полем (3').

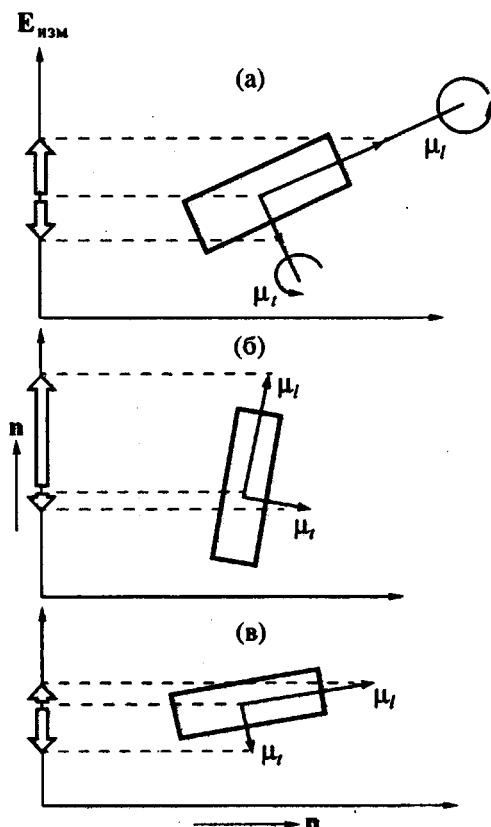


Рис. 3. Схематическое изображение влияния типа ориентации мезогенной группы на величину проекции дипольных моментов μ_1 и μ_2 на направление измерительного электрического поля, а – неориентированный образец, б – гомеотропно и в – планарно ориентированные образцы.

электрическому полю) увеличивает диэлектрические потери, и при $S = 1$ максимальное значение фактора диэлектрических потерь в области δ -процесса для ориентированного образца, $\epsilon_{\max \text{ ор.}}$, в 3 раза выше, чем те же величины для неориентированного образца $\epsilon_{\max \text{ неор.}}$. Уменьшение значения $\epsilon_{\max \text{ ор.}}$ по сравнению с $\epsilon_{\max \text{ неор.}}$ для образца, подвергнутого механическому сдвигу, свидетельствует об установлении в образце планарной ориентации, при которой директор и перпендикулярен измерительному электрическому полю.

Таким образом, исходя из анализа значений $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ в области α - и δ -процессов, можно сделать вывод о том, что при ориентации полимера I в постоянном электрическом поле возникает гомеотропная ориентация мезогенных групп, а в механическом поле – планарная.

Влияние характера ориентации мезогенных групп на величину диэлектрических потерь (реориентация μ_1 и μ_2 в измерительном поле) демонстрируют схемы, приведенные на рис. 3. Из рис. 3 хорошо видно, как изменяются (увеличиваются или уменьшаются) проекции μ_1 и μ_2 на направление измерительного поля при гомеотропной ($n \parallel E_{\text{изм}}$) и планарной ($n \perp E_{\text{изм}}$) ориентации. Вклад в диэлектрические потери будет пропорционален квадрату проекций μ_1 и μ_2 на направление измерительного поля.

Естественно, что прогревание ориентированных образцов выше температуры прояснения приводит к разрушению ориентации. Чтобы снова получить ориентированную пленку, ее необходимо подвергнуть ориентации во внешнем поле согласно описанной выше процедуре.

Температурно-частотные координаты наблюдаемых процессов (зависимости $\lg \tau - \varphi(1/T)$) представлены на рис. 4. Видно, что ориентация в электрическом или механическом внешнем поле не изменяет времени релаксации τ поляризации кинетических единиц, ответственных за возникновение рассматриваемых областей релаксации дипольной поляризации. В ориентированных и неориентированных образцах δ -процесс можно наблюдать выше $T_{\text{пр}}$. Энергия активации E_a дипольной поляризации определяется из наклона зависимости $\lg \tau - \varphi(1/T)$ при температурах ниже и выше температуры просветления. Температуры диэлектрических α - и δ -переходов определяли экстраполяцией зависимостей $\lg \tau = \varphi(1/T)$ к значению $\lg \tau = 0$. Полученные величины приведены ниже.

Переход	α -процесс	δ -процесс
$T, ^\circ\text{C}$	53	60
$E_a, \text{ кДж/моль}$	240/210	-120

(Значения E_a : первая цифра – в нематической фазе, вторая – в изотропном расплаве.)

Как видно, значения энергии активации близки к таковым, полученным в работах [4, 13, 14]. Меньшее значение энергии активации в изотропном расплаве для δ -релаксации указывает на изменение условий внутреннего вращения мезогенной группы относительно короткой оси при переходе из нематического в изотропное состояние. Количественно оно определяется величиной вклада в потенциал торможения со стороны внутреннего ориентационного поля, которое исчезает в изотропном состоянии.

Энергия активации для рассматриваемых процессов релаксации дипольной поляризации существенно превышает значения, характерные для локальных дипольных процессов в аморфных полимерах в стеклообразном состоянии (как правило указанные величины изменяются в пределах 40–70 кДж/моль). Этот факт подчеркивает специфику диэлектрической релаксации в мезоморфном состоянии вблизи стеклообразного перехода, в основе которой, как можно предположить, лежит влияние двух факторов. Во-первых, повышенные значения энергии активации α - и δ -процессов могут быть следствием кооперативности движения мезогенной группы в ЖК-состоянии. Во-вторых, возможна связь между движением мезогенного фрагмента боковой цепи и сегментальной подвижностью основных цепей [21]. И тот, и другой случай означают, что вращение мезогенной группы возможно только в условиях, когда начинается сегментальное движение основной цепи. Следует отметить также близость значений температур α - и δ -диэлектрических переходов (53 и 60°C) и температуры стеклования, определенной микрокалориметрическим методом (56°C).

Таким образом, α - и δ -переходы в определенной мере являются комбинацией сегментального движения основной цепи и реориентации боковых мезогенных фрагментов в ЖК-состоянии. В то же время в исследованном полимере I, а также в ряде других гребнеобразных ЖК-полимерах [8, 22] диэлектрический переход, связанного с сегментальной подвижностью основных полимерных цепей, не наблюдается.

Исследование дипольной поляризации рядов гребнеобразных полиакрилатов и метакрилатов показало, что в высших кристаллизующихся гомологах диэлектрическая релаксация, связанная с движением сегментов макроцепей, также не регистрируется [23, 24]. Не обнаружен диэлектрическим методом стеклообразный переход и в поли-*n*-акрил(метакрил)амидах [24], где большая часть амидных групп в боковых цепях связана водородными связями. По-видимому, в этих случаях заторможенность движения боковых цепей, вызванная кристаллизацией или водородными связями, блокирует подвижность сегментов основных цепей.

Можно полагать, что подобный эффект имеет место и в ЖК-полимерах с мезогенными группами

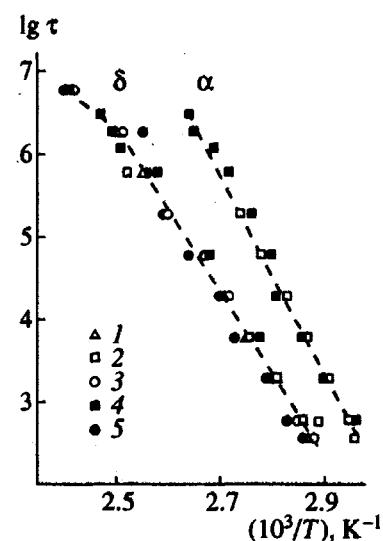


Рис. 4. Зависимость времени релаксации от обратной температуры для α - и δ -процессов для образцов линейного (1–3) и шитого полимеров (4, 5). 1 – неориентированный образец, 2, 4 – ориентированный механическим сдвигом, 3, 5 – ориентированный электрическим полем образец.

в боковых цепях, для которых сегментальная подвижность становится возможной только тогда, когда “растормаживается” подвижность боковых цепей. Действительно, в исследованном полимере переход в высокозластическое состояние по микрокалориметрическим данным формально совпадает с температурным интервалом α - и δ -диэлектрических процессов. Это совпадение не является случайным. Оно отражает динамические особенности макроцепей гребнеобразных полимеров с сильно взаимодействующими боковыми группами.

Диэлектрические потери в области α - и δ -пиков могут также зависеть от вклада, вносимого поляризацией сложноэфирных групп, примыкающих к основной цепи и участвующих в релаксационных процессах при движении сегментов основных цепей. В данном случае этот вклад не очень велик, поскольку дипольный момент циансодержащей мезогенной группы значительно превосходит дипольный момент сложноэфирной группы.

Комплексная диэлектрическая проницаемость в ориентированных ЖК-полимерах является анизотропной и в зависимости от ориентации мезогенных групп относительно электрического измерительного поля может быть записана в виде параллельной ϵ_{\parallel} и перпендикулярной ϵ_{\perp} составляющих [2, 25]

$$\epsilon_{\parallel}(f) = \epsilon_{\parallel}^{\infty} + G/3k_B T[(1+2S)\mu_i^2 F_{\parallel}'(f) + (1-S)\mu_i^2 F_{\perp}'(f)] \quad (1)$$

$$\epsilon_{\perp}(f) = \epsilon_{\perp}^{\infty} + G/3k_B T[(1-S)\mu_i^2 F_{\parallel}'(f) + (1+S/2)\mu_i^2 F_{\perp}'(f)] \quad (2)$$

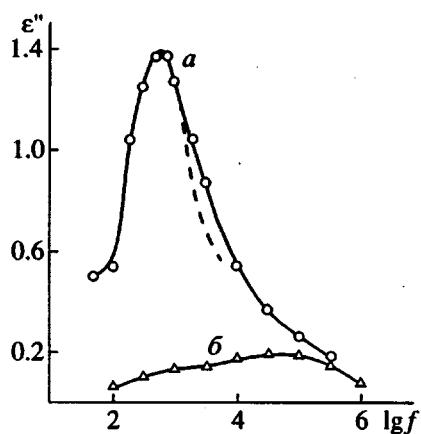


Рис. 5. Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь при 90°C для гомеотропно ориентированного образца полимера I в области δ -процесса (*a*) и для планарно ориентированного образца в области α -процесса (*b*). Штриховая линия – форма пика для идеального процесса.

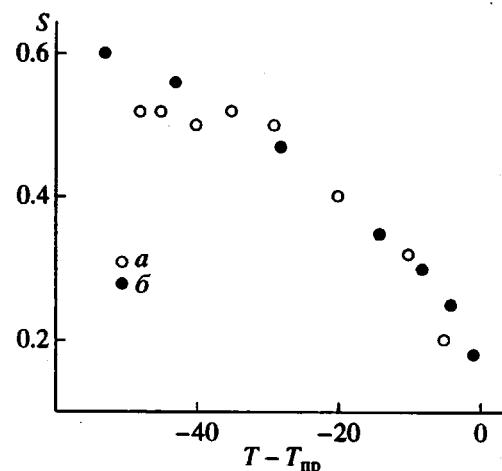


Рис. 6. Температурные зависимости параметра порядка S для образца полимера I, ориентированного в электрическом (*a*) и магнитном [10] полях (*b*).

Здесь ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} – параллельная и перпендикулярная составляющие комплексной диэлектрической проницаемости; ϵ_{\parallel}'' и ϵ_{\perp}'' – значения диэлектрической проницаемости при частоте $f \rightarrow \infty$; G – константа; S – параметр порядка; F_j^i ($j \rightarrow \parallel, \perp$; $i \rightarrow l, t$) – функция спада, определяющая релаксацию дипольной поляризации.

Поскольку для полимера I $\mu_l < \mu_t$, при гомеотропной ориентации основной вклад в фактор диэлектрических потерь дает член уравнения (1) с μ_t^2 . По данным работы [3], он связан с вращением μ_t относительно короткой оси мезогена и соответствует моде движения 00. Второй член уравнения, содержащий μ_l^2 (движение относительно длинной оси мезогена – мода 01) оказывается в данном случае небольшим. С влиянием этой моды движения связано отклонение от симметрии формы кривой $\epsilon'' = \phi(\lg f)$ в области δ -процесса со стороны высоких частот (отмечено штриховой линией на рис. 5). Из рис. 3 следует, что при $\mu_l > \mu_t$ с увеличением степени гомеотропной ориентации проекция μ_t на измерительное поле возрастает, а μ_t уменьшается. Это должно приводить к увеличению значений $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ δ -процесса, что и наблюдается для полимера I.

В области δ -процесса параметр распределения времен релаксации по Фуассу и Кирквуду, определяемый по формуле

$$\beta = \operatorname{arcch}(\epsilon''_{\max}/\epsilon'')/\ln(f/f_{\max}) \quad (3)$$

составляет 0.72 (f_{\max} – частота, при которой частотная зависимость ϵ'' проходит через максимум).

Из данных по оценке ϵ''_{\max} в области δ -процесса для полимера в ориентированном ($\epsilon''_{\max \text{ op}}$) и неориентированном ($\epsilon''_{\max \text{ neop}}$) состояниях был рассчитан параметр порядка S [4]

$$S = 1/2[(\epsilon''_{\max \text{ op}}/\epsilon''_{\max \text{ neop}}) - 1] \quad (4)$$

Температурная зависимость параметра порядка S для образца полимера, ориентированного в электрическом поле, представлена на рис. 6. В нематическом состоянии получено значение $S = 0.52$, что подтверждает установление гомеотропной ориентации полимера в постоянном электрическом поле. За 10–15 градусов до $T_{\text{пр}}$ величина S начинает понижаться, доходя до нуля при $T_{\text{пр}}$. Близкие значения величин и хода температурной зависимости параметра порядка для исследуемого полимера получены в работе [10], в которой параметр порядка определяли методом ПМР-спектроскопии из анализа формы линии широкополосных ПМР-спектров.

Аналогичным образом были проанализированы диэлектрические потери для образца полимера, ориентированного механическим сдвигом. Из рис. 3 следует, что диэлектрически активными в данном случае являются вращения μ_l и μ_t . Видно, что составляющие дипольного момента могут дать при планарной ориентации мезогенных групп сопоставимые по величине вклады в диэлектрические потери, даже если $\mu_l > \mu_t$. Это подтверждают данные рис. 5, кривая *b*, который показывает, что оба частично перекрывающихся процесса имеют близкие значения ϵ''_{\max} . При планарной ориентации проекция μ_t уменьшается, а μ_l возрастает. Поэтому при соотношении $\mu_l > \mu_t$ при планарной ориентации можно наблюдать уменьшение ϵ''_{\max} (или соответственно $\operatorname{tg} \delta_{\max}$) за счет члена с μ_l^2 в уравнении (2). Именно такая ситуация наблюдается в исследуемом полимере, ориен-

тированным механическим сдвигом (рис. 16 и 2, кривые 2).

О механизмах ориентационных процессов в ЖК-полимерах, подвергнутых механическому воздействию, известно не очень много. Для изучаемого полимера форма экспериментальной кривой и выделение области α -пика указывают на сопоставимый вклад других мод движения. Для образцов полимера, ориентированных механическим сдвигом, значения параметра порядка S имеют отрицательные значения ($-0.3 \dots -0.4$). Это подтверждает появление планарной ориентации мезогенных групп, поскольку, согласно работе [26], в этом случае значения S могут изменяться от 0 до -0.5 . Однако следует отметить, что оценка S при планарной ориентации мезогенных фрагментов приблизительна из-за некоторой неопределенности разделения вкладов отдельных мод движения.

В образцах, ориентированных механическим сдвигом, для α -перехода получено $\beta = 0.4$. Это означает, что α -процесс имеет более широкий набор времен релаксации, чем δ -процесс.

Диэлектрическая релаксация в ориентированном сшитом ЖК-полимере

С точки зрения исследования свойств ориентированного состояния особый интерес представляют анализ ориентационных явлений в сшитых ЖК-полимерах. Имеющиеся в литературе сведения еще не дают оснований для обобщающих выводов о влиянии пространственной сетки на диэлектрическое поведение мезофазы. Так, для эластомеров с мезогенными группами в основных цепях наличие редких сшивок мало сказывается на свойства мезофазы [27]. В силоксановых эластомерах с мезогенными группами в боковых цепях при количестве сшивок, достаточных для гелеобразования, резко понижается диэлектрические потери и исчезает α -переход [28].

Рассмотрим диэлектрическое поведение ориентированного сшитого ЖК-полимера I, который, согласно результатам золь-гель анализа, образует редкую пространственную сетку с числом сшивок 2.5 на одну макромолекулу. По данным поляризационной микроскопии, микрокалориметрии и рентгеновского анализа установлено, что сшитый ЖК-полимер характеризуется тем же типом ЖК-фазы, что и исходный необлученный полимер I, т.е. образует нематическую фазу [17].

Интерес к изучению динамического поведения мезогенных фрагментов сшитого ЖК-полимера вызван в первую очередь тем, что в сшитом полимере при $T < T_{\text{пр}}$ полностью заморожена ориентационная подвижность ЖК-директора во внешнем магнитном поле. Как показано в работах [11, 17], для исследованного сшитого полимера после поворота образца в магнитном поле не наблюдается релаксации директора к новому положению равновесия (директор параллелен полю). Кроме то-

го, в ориентированном сшитом полимере обнаружено явление, названное "эффектом памяти". Данный эффект заключается в том, что переход из изотропного расплава сетчатого ЖК-полимера в нематическую фазу сопровождается самоизвестным восстановлением макроскопической ориентации ЖК-директора, несмотря на то, что охлаждение образца проводили вне действия ориентирующего поля. Авторами, впервые обнаружившими данный эффект, предложена модель строения ориентированного сшитого ЖК-полимера, согласно которой "эффект памяти" обусловлен различием в конформационном поведении основной полимерной цепи в области изотропного расплава для исходного несшитого и сетчатого ЖК-полимеров [11, 29].

Таким образом, редкая пространственная сетка кардинальным образом изменяет ориентационную подвижность директора на макроскопическом уровне, т.е. на уровне, рассматривающем мезофазу как целое.

Рассмотрим, как формирование сетчатой структуры в исследуемом полимере отражается на его поведении на молекулярном уровне, т.е. в масштабах молекулярного движения, которому соответствуют процессы дипольной поляризации локального типа (α - и δ -процессы).

Для сшитых после предварительной ориентации в электрическом или механическом поле пленок наблюдали те же закономерности диэлектрического поведения, что и для несшитых образцов. А именно, при переходе через $T_{\text{пр}}$, как и в случае несшитых систем, интенсивность δ -процесса для ориентированных механическим сдвигом пленок возрастает, а для ориентированных электрическим полем — падает, достигая в обоих случаях при $T_{\text{пр}}$ значений, характерных для неориентированных образцов (рис. 2, кривые 2', 3'). Это указывает на сохранение того же типа ориентации (планарной или гомеотропной) в сшитых образцах полимера, что и в несшитых. Температурно-частотные координаты α - и δ -процессов, а следовательно, и времена релаксации и энергия активации, в результате сшивания практически не изменились (рис. 4).

Качественное подобие диэлектрического поведения сшитых и несшитых полимеров, по-видимому, является следствием невысокой степени сшивания полимера, поскольку параметры диэлектрической релаксации начинают как правило зависеть от плотности сшивки после достижения определенной густоты сетки. После прогревания выше $T_{\text{пр}}$ и последующего охлаждения ориентированное состояние сшитых образцов самоизвестно восстанавливается, не требуя приложения внешних полей (рис. 2, кривые 2', 3'). Последующие циклы прогревание—охлаждение без приложения ориентирующих полей также свидетельствуют о восстановлении ориентированной структуры в сшитом полимере.

Совокупность полученных данных свидетельствует о высокой кооперативности движения, обеспечивающего реориентацию мезогенных групп как в линейных, так и в сшитых полимерах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maier W., Meier G. // *Z. Naturforsch. A*. 1961. V. 16. S. 252.
2. Araki K., Attard G.S., Kozak A., Williams G., Gray G.W., Lacey D., Nestor G. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*. 1988. № 84. P. 1067.
3. Haws C.M., Clark M.G., Attard G.S. // *Side Chain Liquid Crystal Polymers* / Ed. by McArdle C.B. Glasgow; London: Blackie, 1989. P. 196.
4. Araki K. // *Polym. J.* 1990. V. 22. № 6. P. 546.
5. Attard G.S., Williams G. // *Polym. Commun.* 1986. V. 27. № 3. P. 66.
6. Bormuth F.J., Haase W. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1987. V. 153. P. 207.
7. Attard G.S., Williams G. // *Polym. Commun.* 1986. V. 27. № 1. P. 2.
8. Borisova T.I., Burshtein L.L., Stepanova T.P., Nikonorova N.A. // *Int. J. Polym. Mater.* 1993. V. 22. P. 103.
9. Attard G.S., Moura-Ramos J.J., Williams G. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1987. V. 25. № 5. P. 1099.
10. Барматов Е.Б., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 165.
11. Shibaev V.P., Barmatov E.B., Stroganov L.B. Modern Topics in Liquid Crystals – from Neutron Scattering to Ferroelectricity / Ed. by Buka A. Singapore: World Scientific, 1993. P. 73.
12. Novotna E., Kostromin S.G., Kresse H. // *Liq. Cryst.* 1995. V. 18. № 1. P. 73.
13. Gedde U.W., Liu F., Hult A., Sailen F., Boyd R.H. // *Polymer*. 1994. V. 35. № 10. P. 2056.
14. Костромин С.Г., Шибаев В.П., Платэ Н.А. А. с. 887574 СССР // Б.И. 1981. № 45.
15. Губина Т.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988.
16. Talroze R.V., Gubina T.I., Shibaev V.P., Plate N.A. // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1990. V. 11. P. 67.
17. Барматов Е.Б., Строганов Л.Б., Тальрозе Р.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1465.
18. Барматов Е.Б. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1995.
19. Zentel R., Stroble G., Ringsdorf H. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 5. P. 960.
20. Attard G.S., Williams G., Gray G.W., Lacey D., Gemmel P.A. // *Polymer*. 1986. V. 27. № 2. P. 185.
21. Никонорова Н.А., Борисова Т.И. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 39.
22. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Шевелев В.А., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2332.
23. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Шевелев В.А., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 674.
24. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Никонорова Н.А., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1669.
25. Attard G.S. // *Mol. Phys.* 1986. V. 58. P. 1087.
26. Zentel R. // *Angew. Chem. Adv. Mater.* 1989. V. 101. P. 1437.
27. Araki K., Attard G.S., Williams G. // *Polymer*. 1989. V. 30. № 3. P. 431.
28. Attard G.S., Williams G., Fawcett A.A. // *Polymer*. 1990. V. 31. № 5. P. 928.
29. Barmatov E.B., Stroganov L.B., Shibaev V.P. // *Polym. Prepr.* 1993. V. 34. № 2. P. 706.

Dielectric Relaxation in Linear and Cross-Linked Polymers with Mesogenic Groups in Side Chains Oriented by an External Field

N. A. Nikonorova*, E. B. Barmatov**, T. I. Borisova*, and V. P. Shibaev**

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

** Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The relaxation of dipole polarization in linear and cross-linked samples of comb-shaped polymer poly[1,4-(4-cyano-4-biphenyloxy)butyloxycarbonyl]ethylene in nematic and isotropic states was studied. Two overlapping regions of dielectric losses (α and δ) were observed near the glass transition temperature. These regions are associated with the motion of the longitudinal and transverse components of the dipole moment of a mesogenic fragment. The difference between the parameters of dipole relaxation in the samples oriented by a constant electric or mechanical shear field is likely to be associated with the different orientation of mesogenic groups. For each of the relaxation processes, the parameters of the relaxation time distribution as well as the order parameter in the oriented samples were determined as a function of temperature. The development of a three-dimensional network with a low cross-link density was shown to exert no marked effect on the characteristics of relaxation. Dielectric studies provide support for the existence of the phenomenon of the so-called orientational “memory”, which was earlier observed for the cross-linked samples of the polymer studied.