

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ЛОКАЛЬНЫЕ ФОРМЫ ВНУТРИЦЕПНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРАХ С 4-ЦИАНАЗОБЕНЗОЛЬМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ¹

© 1998 г. Н. А. Никонорова*, Т. И. Борисова*, А. И. Стаханов**, С. Г. Костромин**,
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 10.07.97 г.
Принята в печать 14.07.97 г.

Методом диэлектрической спектроскопии исследованы локальные формы внутримолекулярной подвижности в гребнеобразных жидкокристаллических олигоакрилатах с боковой мезогеной 4-цианазобензольной группой и развязками из 3, 5, 7, 9 и 11 групп CH_2 . Установлено существование двух областей релаксации дипольной поляризации, обусловленных вращательной подвижностью мезогена (β -процесс) и метиленовой развязки (γ_1 -процесс). Времена релаксации β -процесса не зависят от длины развязки и имеют близкие значения в полимерах различной структуры. Кинетические параметры γ_1 -процесса существенно зависят от числа метиленовых групп в развязке. Ориентация мезогенных групп (гомеотропная или планарная) не оказывает влияния на локальные формы движения.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на громадное количество публикаций, посвященных синтезу и исследованию ЖК-полимеров гребнеобразного строения (см. например, работы [1–5]), значительно меньшее внимание уделено изучению свойств их олигомеров. Интерес к этим соединениям связан со следующими соображениями.

Олигомерные соединения представляют собой модельные объекты, изучение которых дает информацию об особенностях формирования ЖК-фазы в полимерах. Так, установлено, что при одинаковой природе мезогенных групп ЖК-полимеры характеризуются большей склонностью к реализации смектического типа мезофазы в отличие от их низкомолекулярных аналогов, образующих нематические фазы. Структурные, и как следствие, другие физико-химические закономерности зависят от длины основной цепи, что было показано на примере олигоакрилатов и

олигометакрилатов с различными мезогенными группами [6–8].

Интерес к изучению олигомеров связан и с возможностью их практического использования, поскольку сочетание низкой вязкости с быстрой отклика на внешнее воздействие электрическими или магнитными полями, ставит их в ряд весьма перспективных быстроуправляемых электроактивных материалов. Сочетание этих качеств со способностью олигомеров сохранять ЖК-структуру в застеклованном состоянии (без перехода в кристаллическую фазу) является их существенным достоинством по сравнению как с низкомолекулярными, так и полимерными жидкими кристаллами.

Гребнеобразные полимеры, содержащие азобензольные группы, представляют собой новый класс электро- и фотоуправляемых материалов [9–11]. Принцип фотооптической записи информации на такого рода соединениях основан на фотохимической реакции изомеризации азо-групп, которые под действием УФ-облучения

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33849 и 96-03-33820).

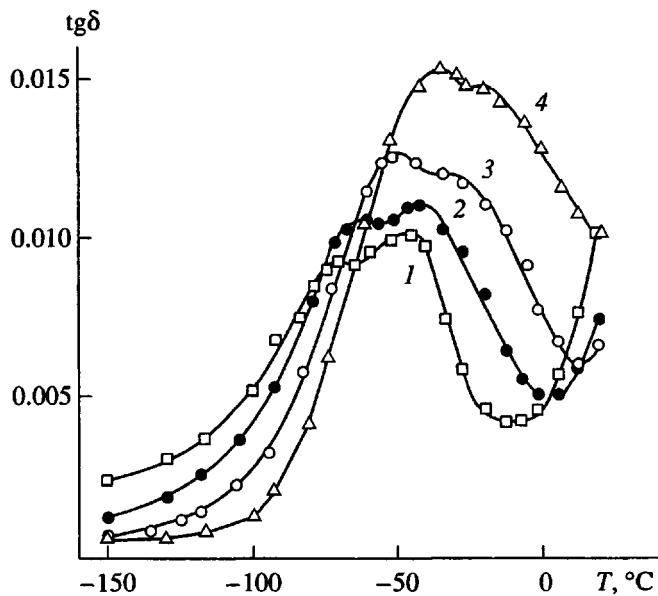


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для OA-7 при частоте 0.1 (1), 1 (2), 10 (3) и 100 кГц (4).

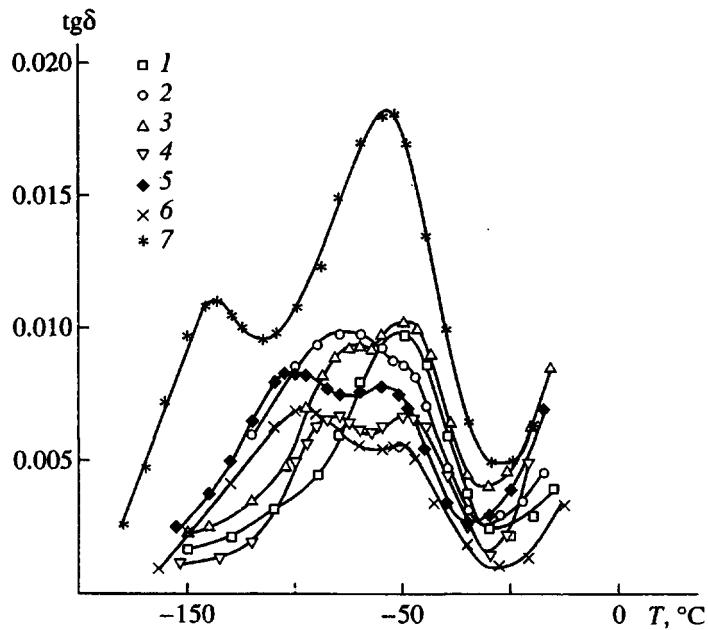


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для OA-3 (1), OA-5 (2), OA-7 (3), OA-9 (4), OA-11 (5), ПА-5-ЦБ (6) и ПА-5-Б (7) при 100 Гц.

подвергаются *транс-циклоизомеризации*. Этот процесс, вызывая существенное изменение формы фотохромных мезогенных фрагментов, ведет к изменению их ориентации и, как следствие, к изменению оптических свойств всей полимерной матрицы (пленки).

Происходящее под действием света изменение супрамолекулярной структуры ЖК-полимеров сопровождается появлением фотоиндуцированного

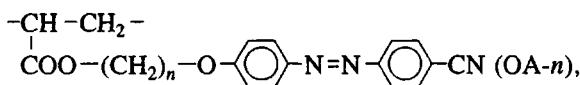
двойного лучепреломления, величина которого зависит от фазового состояния полимера, длины спейсера, температуры облучения, а также от других факторов, связанных с подвижностью боковых мезогенных групп.

В связи с указанными выше причинами изучение динамики макромолекул фотохромных олигомеров приобретает важное значение, особенно

при температурах ниже температуры стеклования, т.е. в условиях, когда ЖК-структура олигомеров фиксирована в твердой фазе.

Гребнеобразные ЖК-полимеры и олигомеры легко ориентируются внешними полями. При этом устанавливается либо планарная, либо гомеотропная ориентация мезогенных боковых групп [1, 12–14]. Хорошо известно влияние ориентации мезогенов в полимерах с мезогенными группами в боковых цепях на интенсивность так называемых α - и δ -диэлектрических переходов, наблюдавшихся в высокоэластическом состоянии и обусловленных переориентацией мезогенных групп относительно короткой и длинной осей мезогена соответственно. Показано, что ориентация мезогенных групп не влияет на время релаксации указанных процессов [1, 14]. О влиянии ориентации мезогенных групп на параметры локальных форм подвижности сведений практически нет.

В настоящей работе исследована молекулярная подвижность в ряду недавно синтезированных гребнеобразных ЖК-олигоакрилатов (OA-*n*) [8], мезогенные группы которых, содержащие фрагменты азокрасителя между фенильными кольцами и концевую полярную цианобифенильную группу, присоединены к основной акрилатной цепи посредством алифатических “развязок” разной длины



где $n = 3, 5, 7, 9$ и 11 .

Цель работы – исследование с помощью метода релаксации дипольной поляризации различных форм локального движения в ряду OA-*n*, идентификация наблюдавшихся диэлектрических переходов, а также выявление закономерностей изменения локальной подвижности при удлинении развязки. Кроме того, поскольку фотохромные соединения используют в виде планарно и гомеотропно ориентированных пленок для записи информации, было важно установить, влияет ли тип ориентации мезогенных групп на количественные параметры релаксационных процессов в застеклованном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследованы олигомеры OA-*n* в транс-форме, синтез которых описан в работе [8]. Согласно данным поляризационной микроскопии, микрокалориметрии и РСА, исследованные олигомеры OA-3, OA-5, OA-7, OA-9 и OA-11 во всей области существования мезофазы являются

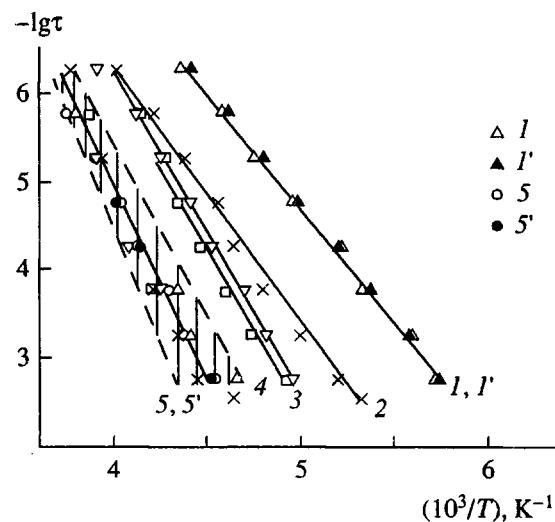


Рис. 3. Зависимости логарифма времени релаксации от обратной температуры в области γ_1 ($1, 1', 2-4$) и β -процессов ($5, 5'$) для OA-3 (1), OA-5 (2), OA-7 (3), OA-9 (4) и OA-11 (5).

$1-5$ – неориентированные мезогенные группы, $1'$ – гомеотропная ориентация, $5'$ – планарная ориентация мезогенных групп.

ся смектиками. Степень полимеризации P_w , температуры просветления $T_{\text{пр}}$ и температуры стеклования T_c для OA-*n* приведены ниже.

Олигомер	OA-3	OA-5	OA-7	OA-9	OA-11
P_w	10.5	26.0	6.6	8.2	26.0
$T_c, ^\circ\text{C}$	62	39	31	26	29
$T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$	106	102	111	118	114

Диэлектрические измерения проводили на мосте TR-9701 в диапазоне частот 60 Гц – 1 МГц и температур $-150\dots+20^\circ\text{C}$. Образцами служили пленки толщиной 50 мкм, помещенные между латунными электродами; диаметр верхнего электрода 10 или 15 мм. Для диэлектрических измерений использовали герметизированную измерительную колбу, заполненную осущенным воздухом.

Ориентацию олигомерных пленок проводили во внешнем постоянном электрическом поле при напряжении 100 В либо при механическом сдвиге. Методика ориентации описана в работах [1, 14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\text{tg } \delta$ при температурах ниже T_c при различных частотах для OA-7. Аналогичные кривые получены и для других олигомеров. Они не имеют качественных отличий от зависимостей, приведенных на рис. 1, и представлены при частоте

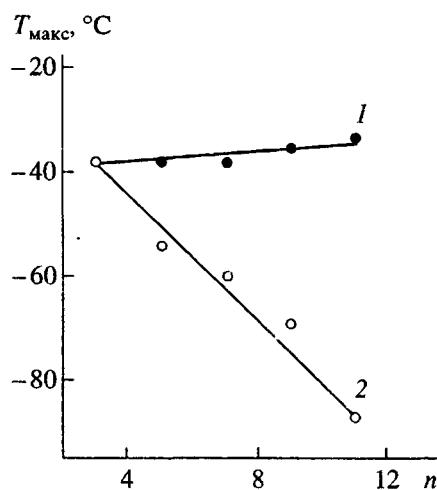


Рис. 4. Зависимость температурного положения $\text{tg}\delta_{\text{макс}}$ при 1 кГц от числа метиленовых групп в развязке для β - (1) и γ_1 -процессов (2).

100 Гц на рис. 2. Форма температурных зависимостей $\text{tg}\delta$ на рис. 1 и 2 указывает на то, что в области температур $-150\dots+20^\circ\text{C}$ наблюдается наложение по крайней мере двух областей релаксации дипольной поляризации. Времена релаксации для обоих процессов в зависимости от обратной температуры даны на рис. 3.

Исследование локальных форм подвижности диэлектрическим методом в полимерах различного строения и, в частности, гребнеобразных ЖК-полимерах, проводили многие авторы [1–5, 12, 13, 15–22]. В общем случае для исследованных систем, отличающихся строением основной цепи, мезогенной группы, строением и длиной развязки, характерны (в порядке убывания температуры) три области релаксации дипольной поляризации: β -, γ_1 - и γ_2 -процессы.

Сопоставление диэлектрического поведения этих полимеров дало возможность связать β -процесс, который наблюдался во всех полимерах с фенилбензоатной мезогенной группой, с вращательной подвижностью мезогена относительно его длиной оси. При этом вклад в диэлектрическое поглощение β -процесса в основном дает полярная сложноэфирная группа (внутри мезогена). Дипольный момент данной группы направлен перпендикулярно длиной оси мезогена, именно поэтому переориентация мезогена относительно длиной оси обеспечивает вклад в β -процесс. Энергия активации U β -процесса лежит в пределах 50–70 кДж/моль.

Следующий по температуре γ_1 -процесс с энергией активации 35–45 кДж/моль наблюдали в гребнеобразных полимерах с развязкой от шести и более метиленовых групп [3, 12]. Полагают, что

он обусловлен подвижностью метиленовой цепочки. Последняя в процессе своей переориентации включает и сложноэфирные группы в основании боковой цепи, что делает рассматриваемое движение диэлектрически активным.

Относительно источника β -процесса в ОА-п необходимо учитывать следующее. При переориентации мезогенной группы относительно ее длиной оси вклад в диэлектрическое поглощение может давать только простая эфирная группа, примыкающая к мезогену, поскольку дипольный момент этой группы направлен перпендикулярно оси мезогена. Тогда как азогруппа и циановая группа мезогена вклада в диэлектрическое поглощение не дают, поскольку дипольный момент азогруппы, которая находится в *транс*-положении, равен нулю, а дипольный момент концевой циановой группы направлен вдоль оси мезогена.

В работе [15] показано, что при замене сложноэфирной группы в середине мезогена на стиленовую $-\text{C}=\text{C}-$ неполярную группу β -процесс не обнаруживается. В то же время для гребнеобразного ЖК-полиакрилата с развязкой из пяти метиленовых групп и цианбензиденовой мезогенной группой $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CN})_2-\text{O}-$ (ПА-5-ЦБ), т.е. при отсутствии полярной группы между фенильными кольцами мезогена, нами был обнаружен β -процесс (рис. 2, кривая 6), хотя интенсивность его и невелика. Появление β -процесса в ПА-5-ЦБ также можно объяснить наличием простой эфирной группы, примыкающей к мезогену. Введение между фенильными кольцами мезогена сложноэфирной группы, как и следовало ожидать, существенно повышает значения $\text{tg}\delta_{\text{макс}}$ в области β -процесса, что демонстрирует кривая 7 на рис. 2, полученная для гребнеобразного ЖК-полиакрилата с развязкой из пяти метиленовых групп и мезогенной группой $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCOCH}_3)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCOCH}_3)_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$ (ПА-5-Б). Кривая 7 также может служить иллюстрацией проявления γ_2 -процесса в ПА-5-Б, обусловленного переориентацией концевой бутоксигруппы.

Температурное положение β -процесса в координатах $\lg\tau = \phi(1/T)$ для исследованных в данной работе олигомеров соответствует кривой 5 на рис. 3. Это означает, что кинетические характеристики β -процесса (τ и U) практически не зависят от длины развязки. Последнее обстоятельство наглядно демонстрирует зависимость температурного положения $\text{tg}\delta_{\text{макс}}$ (и соответственно времени релаксации) в области β -процесса от числа метиленовых групп в развязке (рис. 4, кривая 1). Отсутствие влияния времени релаксации

от длины развязки для β -процесса ранее наблюдали в работах [3, 12] для гребнеобразных полиметакрилатов и метакрилатов.

Для проверки общности свойств β -процесса проанализированы его кинетические характеристики. При этом были рассмотрены гребнеобразные ЖК-полимеры акрилатного, метакрилатного, диметилсилоксанового или амидного рядов, несущих в боковых цепях мезогенные группы различной структуры: холестериновые группировки, азометиновые группы, цианбифенильные группы и т.д. [1–5, 12, 13, 15–22]. Соответствующие полимеры могут образовывать мезофазу в определенном интервале температур, быть аморфными или кристаллическими. Тем не менее оказалось, что для всех перечисленных выше систем зависимости $\lg \tau = \phi(1/T)$ в области β -процесса группируются в довольно узком коридоре (защитрихованная область на рис. 3) вблизи кривой 5, соответствующей β -переходам для олигомеров OA-*n*. Для рассмотренных полимеров вне зависимости от химического строения боковых цепей и способа их пространственной укладки β -переход имеет времена релаксации, различающиеся при одной и той же температуре не более чем на порядок. Более того, сопоставление с диэлектрическими данными, полученными для линейных термотропных полиэфиров, показывает, что времена релаксации дипольной поляризации процесса, связанного с движением полярных групп в центральной части мезогена, имеют значения, укладывающиеся в границы защищированной зоны на рис. 3, и не зависят от длины развязки [4, 23].

Энергия активации β -процесса для олигомеров OA-*n* имеет значения порядка 70 кДж/моль. Возможно, что довольно высокие для локального процесса величины энергии активации обусловлены заторможенностью, вносимой сильными взаимодействиями мезогенных групп и приводящей к образованию смектической структуры в рассматриваемых олигомерах.

В работе [2] было показано, что для близких по химической структуре гребнеобразных полиметакрилатов изменение степени упорядочения от изотропного состояния к нематической фазе, затем к смектику А и далее к смектику В ведет к заметному возрастанию энергии активации β -процесса. При этом значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса ($\tau_{\max} = \tau_0 e^{-U/kT}$) увеличивалось от 10^{-13} для изотропного до 10^{-18} для смектического образца, что свидетельствовало о повышении степени кооперативности по мере усиления упорядоченности. Для исследованных в настоящей работе смектиков τ_0 составляло также 10^{-18} .

В отличие от β -релаксации температурное положение $\lg \delta_{\max}$ для γ_1 -процесса (рис. 2) и соответственно время релаксации (рис. 3, кривые 1–4) в олигомерах OA-*n* зависят от длины метиленовой развязки. Это демонстрирует также зависимость температурного положения $\lg \delta_{\max}$ от длины метиленовой развязки в области γ_1 -процесса, которая носит практически линейный характер (рис. 4, кривая 2). Анализ кривых 1 и 2 на рис. 4 показывает, что наибольшее различие в температурном положении $\lg \delta_{\max}$ между β - и γ_1 -процессами наблюдается для OA-11 и составляет 45°C . По мере уменьшения длины развязки до 9, 7 и, наконец, до пяти метиленовых групп β - и γ_1 -процессы сближаются и в случае OA-3 наблюдается только одна релаксационная область. При удлинении развязки от 3 до 11 метиленовых групп время γ_1 -релаксации уменьшается на 3 порядка. Увеличение молекулярной подвижности для низкотемпературного γ_1 -процесса при удлинении боковой цепи наблюдали в работе [3].

Сам факт наличия двух релаксационных процессов для олигомеров OA-*n*, начиная с *n* = 5, согласуется с данными работ [3, 12], где отмечено появление β -релаксации, начиная с *n* = 6. Чтобы релаксационные процессы, а следовательно, и движение каждой из полярных групп (в данном случае примыкающая к мезогену и в основании боковой цепи) проявились как независимые, между ними необходима достаточно гибкая кинетическая развязка. В исследованных нами олигомерах она составляет четыре–пять метиленовых групп, но в зависимости от химической структуры основной цепи, строения мезогена и гибкой развязки несвязанность движения может наблюдаться при меньшей или при большей длине развязки.

Возвращаясь к рис. 4, иллюстрирующему влияние удлинения развязки на молекулярную подвижность в застеклованном состоянии, следует подчеркнуть тот факт, что качественно он аналогичен таковому, полученному ранее для линейных термотропных полиэфиров [4], для которых молекулярная подвижность центральной части мезогена не зависит от длины развязки, а подвижность периферийных, граничащих с развязкой кинетических элементов, увеличивается с удлинением последней.

Общим в структуре рассматриваемых гребнеобразных и линейных полимеров является регулярное чередование гибких развязок и более жестких фрагментов (в том числе мезогенных), допускающих внутреннее вращение и локальное движение. Этим обстоятельством, по-видимому,

и определяется общность механизмов локального движения, несмотря на принципиальные отличия в химической структуре макромолекул.

Нами проведено исследование влияния ориентации мезогенных групп на кинетические параметры локальных процессов в ОА-*n*. Было показано для ОА-3, что температурная зависимость времени релаксации образца без предварительной ориентации и планарно ориентированного образца представлена единой кривой I на рис. 3. В случае ОА-11 гомеотропная ориентация также не изменяет времена релаксации (рис. 3, кривая 5). Иными словами, установление гомеотропной или планарной упорядоченности мезогенных групп не влияет на молекулярную подвижность кинетических единиц в застеклованном состоянии.

Таким образом, для олигомеров акрилатного ряда с цианоазобензольными мезогенными группами в смектической фазе при температурах ниже T_c обнаружены две области диэлектрического поглощения, обусловленные локальной подвижностью. Первая по температуре (β -процесс) связана с переориентацией простой эфирной группы мезогена в процессе молекулярного движения мезогенных фрагментов относительно длинной оси. Вторая (γ_1 -процесс) отражает подвижность кинетической единицы, включающую метиленовую развязку и сложноэфирную группу в основании боковой цепи. Молекулярная подвижность β -релаксации практически не зависит от длины развязки, в то время как времена релаксации γ_1 -процесса уменьшаются на 3 порядка по мере удлинения длины развязки от 3 до 11 метиленовых групп.

Закономерности изменения кинетических параметров локального движения и диэлектрической релаксации в гребнеобразных и линейных полимерах, макромолекулы которых построены из регулярно чередующихся гибких и жестких фрагментов, носят общий характер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borisova T.I., Burshtein L.L., Stepanova T.P., Nikonorova N.A. // Intern. J. Polym. Mater. 1993. V. 22. P. 103.
2. Schonhals A., Wolff D., Springer J. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 18. P. 6254.
3. Zentel R., Strobl G.R., Ringsdorf H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 960.
4. Borisova T.I. // Macromolecular Symp. 1995. V. 90. P. 153.
5. Pramoto H., Bormuth F.J., Haase W., Kiechle U., Finkelmann H. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. № 10. S. 2453.
6. Shibaev V.P. // Mol. Cryst. 1994. V. 243. P. 201.
7. Novotna E., Kostromin S.G., Kresse H. // Liq. Cryst. 1995. V. 18. № 1. P. 73.
8. Костромин С.Г., Стаканов А.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1556.
9. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Ivanov S.A. // Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. P. 37.
10. Lasker L., Fisher Th., Stumpe J., Kostromin S.G., Ivanov S.A., Shibaev V.P., Ruhmann R. // Mol. Cryst. (in press).
11. Mei-Sng Ho, Almeria Natanson, Paul Rochon // Macromolecules. 1996. V. 29. № 1. P. 44.
12. Gedde U.W., Liu F., Hult A., Sahlen F., Boyd R.H. // Polymer. 1994. V. 35. № 10. P. 2056.
13. Vallerian S.U., Kremer F., Boeffel C. // Liq. Cryst. 1989. V. 4. № 1. P. 79.
14. Никонорова Н.А., Барматов Е.Б., Борисова Т.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 613.
15. Gedde U.W., Lui F., Hellerman C., Hult A., Sahlem F., Boyd R.H. // Macromol. Sci. A. 1996. V. 33. P. 1555.
16. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Шевелев В.А., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 674.
17. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Никонорова Н.А., Моисеенко В.М., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1258.
18. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Никонорова Н.А., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1669.
19. Тальрозе Р.В., Караканова Ф.И., Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Никонорова Н.А., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1835.
20. 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. 1506.
21. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Никонорова Н.А., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 83.
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. Окунева С.Н., Волков А.Я., Теньковцев А.В., Борисова Т.И., Григорьев А.И., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 12. С. 1014.

Dielectric Relaxation and Local Modes of Intrachain Mobility in Liquid-Crystalline Oligomers Containing 4-Cyanoazobenzene Side Groups

N. A. Nikonorova*, T. I. Borisova*, A. I. Stakhanov**, S. G. Kostromin**, 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—Local modes of intrachain mobility in the comb-shaped liquid-crystalline oligoacrylates containing side mesogenic 4-cyanoazobenzene groups and spacers composed of 3, 5, 7, 9, and 11 CH₂ groups were studied by dielectric spectroscopy. The existence of the two regions of dipole polarization relaxation was revealed. These regions are associated with the rotational mobility of mesogen (the β -relaxation process) and methylene spacer (the γ_1 -relaxation process). The relaxation times of the β -relaxation transition are independent of the length of spacer and are almost the same for polymers with different structure. The kinetic parameters of the γ_1 -process are shown to depend markedly on the number of methylene groups in the spacer. The orientation of mesogenic groups (homeotropic or planar) has no effect on the local modes of motion.