

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НЕОРИЕНТИРОВАННОГО И ОРИЕНТИРОВАННОГО ВНЕШНИМИ ПОЛЯМИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОЛИГО-1,4-(4-ЦИАН-4-АЗОБИФЕНИЛОКСИ)ГЕПТИЛАКРИЛАТА¹

© 1999 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 11.06.98 г.
Принята в печать 07.07.98 г.

Диэлектрическим методом исследован термотропный гребнеобразный олиго-1,4-(4-циан-4-азобифенилоксигептилакрилат. При температурах ниже температуры стеклования обнаружены две области локальной релаксации дипольной поляризации, одна из которых обусловлена подвижностью развязки (γ_1 -процесс), вторая – переориентацией мезогена относительно его длинной оси (β -процесс). В высокоэластическом состоянии наблюдали кооперативные релаксационные α - и δ -переходы, связанные с переориентацией мезогена относительно его длинной и короткой оси соответственно. После ориентации механическим или переменным электрическим полями возникает гомеотропная ориентация мезогенных групп, а в случае ориентации постоянным электрическим полем – планарная. Показано, что значения параметра порядка определяются напряженностью и частотой ориентирующего электрического поля. Времена релаксации кооперативных форм подвижности не изменяются после ориентации.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование молекулярной подвижности гребнеобразных ЖК-полимеров с мезогенными группами в боковых цепях дает важную информацию о кинетических особенностях образования мезофазы [1–3]. Метод диэлектрической спектроскопии позволяет как бы визуализировать движение мезогенных групп в таких системах в широком интервале температур и частот, поскольку все мезогенные группы имеют в своем составе по крайней мере одну полярную группу. При этом полярная группа является своеобразной диэлектрической меткой для наблюдения различных форм молекулярного движения, последовательно проявляющихся при повышении температуры. Молекулярное движение обеспечивает переориентацию дипольной группировки в электрическом измерительном поле, что сопровождается появлением на температурно-частотных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь области $\text{tg } \delta_{\max}$. Количественные характеристики молекулярной по-

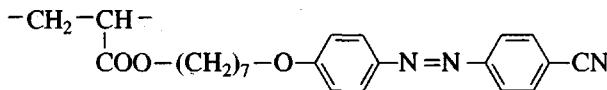
движности могут быть получены из зависимости $f_{\max} = f_0 e^{-U/kT}$, где f_{\max} – частотное положение максимума $\text{tg } \delta$ или фактора диэлектрических потерь ϵ'' при данной температуре, U – энергия активации. Время релаксации дипольной поляризации τ определяется из соотношения $f_{\max} = 1/2\pi\tau$.

Применение метода диэлектрической спектроскопии при изучении молекулярной динамики гребнеобразных ЖК-полимеров различного строения показывает специфику диэлектрического поведения, присущую именно этому классу полимеров. В частности, вблизи перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние наблюдали не одну (как во всех других классах полимеров), а две области релаксации дипольной поляризации (α - и δ -процессы), кинетические характеристики которых свидетельствуют о кооперативном характере молекулярного движения [1, 4–7].

Ориентация мезогенных групп во внешних полях существенно изменяет картину диэлектрического поведения. Параметр порядка S в ориентированных образцах определяется по изменению интенсивностей диэлектрического поглощения α - и δ -процессов [5, 6, 8].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33849, 96-03-33820), а также фонда INTAS (грант 96-922).

В настоящей работе диэлектрическим методом исследован термотропный олиго-1,4-(4-циано-4-азобифенилокси)гептилакрилат (OA-7)



Синтез OA-7 описан в работе [9]. Олигомер имеет $T_c = 31^\circ\text{C}$, $P_w = 6.6$ и характеризуется смектической структурой с $T_{\text{пр}} = 111^\circ\text{C}$.

Как правило, соотнесение наблюдаемых релаксационных переходов с определенными формами молекулярного движения проводят путем сопоставления диэлектрического поведения систем с последовательно изменяющейся химической структурой. По сравнению с ранее изученными гребнеобразными ЖК-полиакрилатами с цианобифенильной концевой мезогенной группой в OA-7 имеется азогруппа между фенильными кольцами мезогена. Азогруппа может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров, соотношение между которыми меняется под действием УФ-излучения. Способность азогрупп к *цис/транс*-изомеризации используют при получении материалов для записи и хранения информации [10].

При исследовании таких систем диэлектрическим методом существенно, что при переходе от *транс*- к *цис*-форме дипольный момент азогруппы изменяется от 0 до $\sim 3D$. Изомеризация радикальным образом меняет и структуру системы, поскольку *транс*-изомер, имеющий стержнеобразную форму, способствует образованию ЖК-фазы, в то время как *цис*-форма ЖК-фазу не образует [11]. Планируя в дальнейшем исследовать влияние *цис/транс*-изомеризации на диэлектрические спектры, в настоящей работе основное внимание уделено диэлектрическим исследованиям олигомера OA-7, содержащего только *транс*-изомер азобензольной группы.

Цель настоящей работы – исследование релаксации дипольной поляризации олигомера OA-7, идентификация наблюдаемых переходов и изучение влияния внешнего ориентирующего электрического и механического поля на молекулярную подвижность и динамику ориентации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэлектрические измерения исходных неориентированных и ориентированных образцов OA-7 (температурные зависимости $\text{tg}\delta$ и емкости) проводили на мосте TR-9701 в диапазоне частот 60 Гц–1 МГц и температур $-170\ldots+150^\circ\text{C}$. Значе-

ние диэлектрической проницаемости ϵ' определяли из геометрических размеров образца.

Исходными неориентированными образцами служили пленки толщиной 50–100 мкм, полученные прессованием при температуре, превышающей на несколько градусов $T_{\text{пр}}$. В качестве электродов использовали латунные диски. Диаметр верхнего диска составлял 10 мм. Толщину образца во избежание короткого замыкания при температурах выше T_c задавали 50-микронными стеклянными или полиимидными волокнами, диэлектрические потери и объемная доля которых столь малы, что не оказывают влияния на диэлектрические свойства образца.

Для исследований использовали также образцы, ориентированные электрическим полем или механическим сдвигом. При ориентации внешним электрическим полем образец нагревали до 120°C (т.е. выше $T_{\text{пр}}$), выдерживали при этой температуре 15 мин, затем, не снимая поля, образец медленно охлаждали до комнатной температуры. Подаваемое на образец ориентирующее электрическое поле было либо постоянным, либо переменным с частотой в интервале 15 Гц–200 кГц; напряжение ориентирующего поля изменяли в пределах 0–150 В.

Ориентацию механическим сдвигом проводили путем поворота верхнего электрода относительно нижнего в условиях ЖК-состояния при 85°C . Затем образец быстро охлаждали, чтобы “заморозить” заданную ориентацию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для OA-7 при различных частотах в области температур ниже T_c . Видно, что в застеклованном состоянии наблюдаются две области релаксации дипольной поляризации: самая низкотемпературная – γ_1 -релаксация и при более высоких температурах – β -релаксация. Соответствующие γ_1 - и β -процессам температурно-частотные координаты представлены на рис. 2 кривыми 1 и 2, которые имеют вид аррениусовых зависимостей. Значения энергии активации, определенные из наклона указанных зависимостей, составляют 63 и 74 кДж/моль для γ_1 - и β -процессов соответственно.

Исходя из конкретной химической структуры OA-7 и сопоставления результатов настоящей работы с выводами, сделанными в работах [7, 12–14] для гребнеобразных ЖК-полимеров близкого химического строения, можно дать следующую интерпретацию наблюдаемым переходам. Самый

низкотемпературный γ_1 -процесс обусловлен подвижностью кинетических единиц, включающих метиленовую связь и сложноэфирную группу в основании основной цепи. Появление β -процесса связано с переориентацией мезогенной группы относительно ее длинной оси совместно с простой эфирной группой, примыкающей к мезогену.

В области перехода через T_c для неориентированного ОА-7 (рис. 3а), как и для ранее изученных гребнеобразных ЖК-полимеров, наблюдали две перекрывающиеся области релаксации дипольной поляризации кооперативного характера: δ -процесс и α -процесс, который проявляется в виде плеча со стороны низких температур δ -процесса. Температурно-частотные координаты α - и δ -процессов отвечают на рис. 2 кривым 3 и 4 соответственно. Значения энергии активации для α - и δ -процессов, определенные из наклона зависимостей $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$, составляют 251 и 159 кДж/моль, а значения T_c , полученные экстраполяцией данных зависимостей к $\lg f_{\max} = 0$, равны 29 и 35°C. Следует отметить, что значения T_c , полученные диэлектрическим методом, близки к значению T_c , определенной методом ДСК [9].

В соответствии с интерпретацией, приведенной в работах [1, 5–7], первая по температуре область релаксации (α -процесс) обусловлена сегментальным движением основных цепей и переориентацией мезогена относительно длинной оси. При переориентации мезогена относительно длинной оси вклад в диэлектрическое поглощение дает перпендикулярный компонент дипольного момента мезогена μ_{\perp} .

Вторая область релаксации (δ -процесс) наблюдается уже в высокоэластическом состоянии и обусловлена переориентацией мезогенной группы относительно короткой оси. В случае δ -процесса вклад в диэлектрическое поглощение дает параллельный компонент дипольного момента мезогена μ_{\parallel} .

Таким образом, обе рассматриваемые моды молекулярного движения, будучи кооперативными процессами, проявляются в условиях, когда возможна сегментальная подвижность. Однако δ -процесс наблюдается при более высоких температурах, чем α -процесс, поскольку вращение относительно короткой оси мезогена требует большего свободного объема по сравнению с вращением мезогена относительно длинной оси.

Наличие в ОА-7 вблизи перехода через температуру стеклования двух областей диэлектрического поглощения свидетельствует о том, что диэлектрическое поведение исследованного олиго-

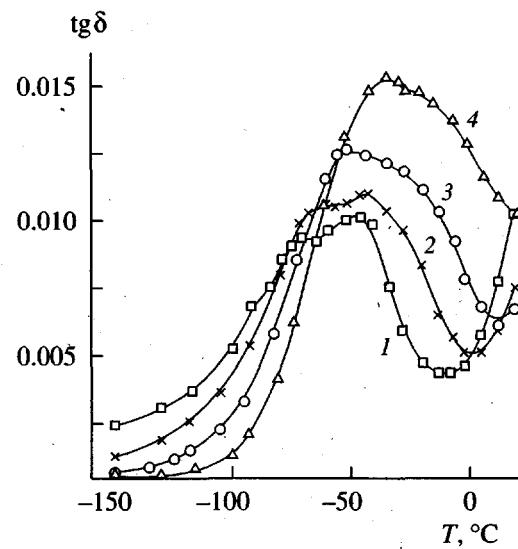


Рис. 1. Температурные зависимости $\tg\delta$ в области γ_1 -и β -процессов при частоте 0.1 (1), 1 (2), 10 (3) и 100 кГц (4).

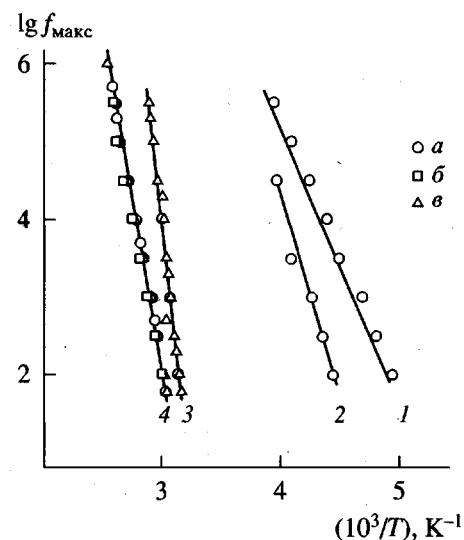


Рис. 2. Зависимость $\lg f_{\max}$ от обратной температуры для γ_1 - (1), β - (2), α - (3) и δ -процессов (4): а – без ориентации, б – гомеотропная ориентация, в – планарная ориентация.

мера качественно не отличается от такового, наблюдавшегося в гребнеобразных ЖК-полимерах. На это указывают и данные работы [15], в которой показано, что α - и δ -процессы характерны для ЖК-олигомеров с различной ММ. При этом температурно-частотные координаты диэлектрических α - и δ -переходов сдвигаются в сторону высоких температур с ростом степени

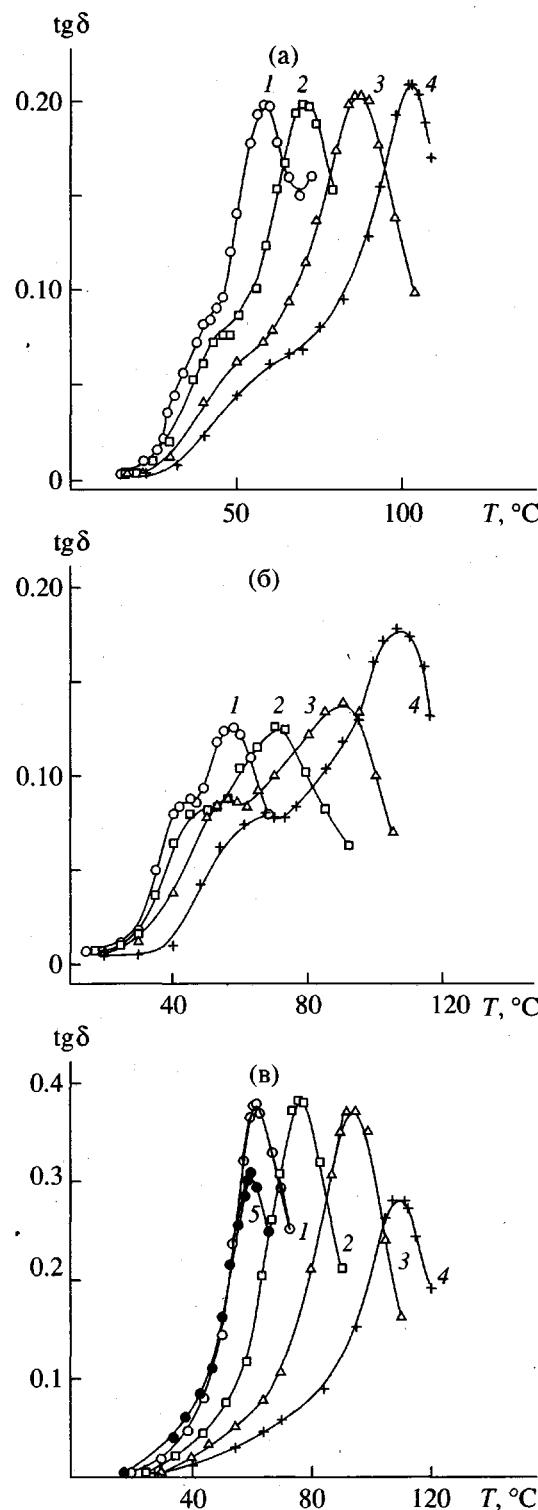


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ в области α - и δ -процессов для неориентированного образца ОА-7 (а), ориентированного постоянным электрическим полем напряжением 150 В (б), ориентированного переменным электрическим полем частоты 200 Гц и напряжением 150 В (1–4), а также образца, ориентированного механическим сдвигом (5) (в). Частота 0.1 (1, 5), 1 (2), 10 (3) и 100 кГц (4).

полимеризации, достигая максимальных значений для δ -процесса при $P_w = 30$.

В движении мезогенной группы участвуют три входящие в состав мезогена полярные группы: азогруппа, концевая нитрильная и простая эфирная группа, примыкающая к мезогену. Азогруппа мезогена не дает вклада в диэлектрическое поглощение ОА-7, так как дипольный момент *транс*-формы равен нулю. Для концевой нитрильной группы направление дипольного момента совпадает с осью мезогена, при этом $\mu_{\parallel} = 4.05 \text{ D}$. Что касается простой эфирной группы, известно, что параллельный и перпендикулярный компоненты дипольного момента относительно оси мезогена составляют: $\mu_{\parallel} = 0.39$ и $\mu_{\perp} = 1.22 \text{ D}$ [16].

Следовательно, вклад в диэлектрическое поглощение в области α -процесса за счет перпендикулярного компонента дипольного момента мезогена определяется только μ_{\perp} простой эфирной группы и составляет 1.22 D . Относительный вклад в α -процесс за счет сегментальной подвижности основных цепей может быть оценен, исходя из сопоставления диэлектрического поведения ОА-7 и гребнеобразного поли-*n*-гептилакрилата ПА-7 [17]. Значение $\text{tg}\delta_{\max}$ в области α -процесса при 1 кГц для ОА-7 (рис. 3а, кривая 2) и для ПА-7 составляют 8.5×10^{-2} и 6×10^{-2} соответственно. Поскольку в ПА-7 отсутствует мезогенная группа, значение $\text{tg}\delta_{\max}$ в области α -релаксации обусловлено только подвижностью основных цепей. Можно полагать, что в случае ОА-7 вклад в амплитуду α -процесса, связанный с сегментальной подвижностью, также составляет величину порядка 6×10^{-2} .

Что касается δ -процесса, то параллельный компонент дипольного момента мезогена, дающий вклад в диэлектрическое поглощение при переориентации мезогенов относительно короткой оси, определяется суммой параллельных компонентов дипольного момента простой эфирной группы и концевой нитрильной группы и составляет более 4 D .

Существенно, что для цианоазобензольных мезогенных групп олигомера ОА-7 выполняется соотношение $\mu_{\perp} < \mu_{\parallel}$. Отсюда следует, что в случае появления планарной ориентации мезогенных групп интенсивность α -процесса должна возрастать, а интенсивность δ -процесса уменьшаться. Возникновение гомеотропной ориентации должно сопровождаться подавлением α -процесса и ростом амплитуды диэлектрического поглощения δ -процесса. Схемы переориентации мезогенных групп

для случаев, когда $\mu_{\perp} < \mu_{\parallel}$ и $\mu_{\perp} > \mu_{\parallel}$ приведены в работе [5].

Рассмотрим результаты диэлектрических измерений для образцов, ориентированных внешними полями. Критерием ориентации служило изменение интенсивностей диэлектрического поглощения в области α - и δ -процессов. На рис. 3б и 3в представлены температурно-частотные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ в области α - и δ -процессов для ОА-7 после ориентации во внешних постоянном, переменном электрическом полях и после ориентации посредством механического сдвига. Видно, что ориентация в постоянном электрическом поле приводит к повышению интенсивности α -процесса и уменьшению интенсивности δ -процесса по сравнению с неориентированным образцом. В то же время ориентация механическим полем или переменным электрическим полем приводила к возрастанию амплитуды δ -процесса и уменьшению вплоть до полного подавления амплитуды α -процесса.

Поскольку для ОА-7 выполняется соотношение $\mu_{\perp} < \mu_{\parallel}$, сопоставление картины диэлектрического поглощения неориентированного и ориентированных образцов позволяет сделать вывод о возникновении планарной ориентации мезогенных групп после выдержки во внешнем постоянном электрическом поле и гомеотропной ориентации после ориентации под воздействием механического сдвига или после выдержки во внешнем переменном электрическом поле.

Обращает на себя внимание тот факт, что температурно-частотные координаты α - и δ -процессов как для ориентированных, так и для неориентированных образцов соответствуют кривым 3 и 4 на рис. 2. Из этого следует, что ни гомеотропная, ни планарная ориентация не изменяют по сравнению с неориентированными образцами времен релаксации дипольной поляризации за счет переориентации мезогенов относительно его длинной или короткой оси. Аналогичный вывод был сделан также в работах [1, 5, 6].

Процесс перехода от ориентированного состояния к исходному неориентированному демонстрируют зависимости амплитуды δ -процесса от температурного положения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ (рис. 4). Видно, что ориентация мезогенных групп, навязанная внешними полями, начинает разрушаться при температурах на 10–15°C ниже температуры изотропизации и окончательно исчезает при переходе в изотропное состояние.

При ориентации ЖК-полимеров в электрических полях возникает вопрос о влиянии частоты и

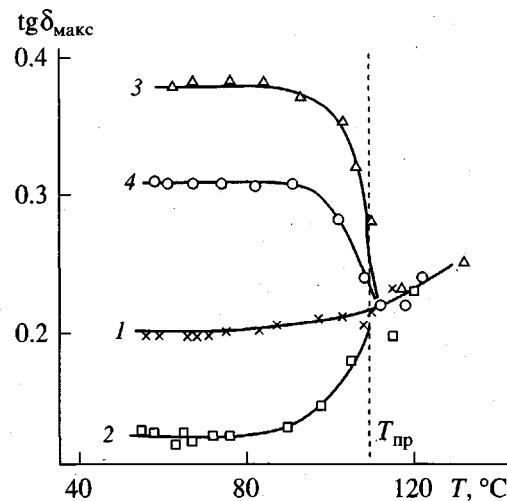


Рис. 4. Зависимости амплитуды δ -процесса от температурного положения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при различных частотах для неориентированного образца (1), образца, ориентированного постоянным электрическим полем (2), переменным электрическим полем 200 Гц и напряжением 150 В (3) и для образца, ориентированного механическим сдвигом (4).

напряженности внешнего ориентирующего поля на характер и степень ориентации мезогенов, а также о подборе характеристик ориентирующего поля с целью получения образцов с заданным параметром порядка.

На рис. 5 для δ -процесса представлены зависимость величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ от напряженности электрического ориентирующего поля с частотой 20 Гц (кривая 1) и значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$, полученные после ориентации в постоянном электрическом поле при 75 и 150 В (точки 2). Из сопоставления значений $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ для неориентированного (прямая 3) и ориентированного образца (кривая 1) следует, что в переменном электрическом поле возникает гомеотропная ориентация. При этом степень ориентации возрастает с повышением напряжения и достигает максимальных значений при $U = 75$ В.

Сопоставление значений $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ для образцов, ориентированных в постоянном электрическом поле, и для неориентированных образцов свидетельствует о возникновении планарной ориентации мезогенных групп (рис. 5). Ориентация при напряжении 75 или 150 В дает одинаковые значения $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ что, по-видимому, свидетельствует о достижении максимальных значений параметра порядка.

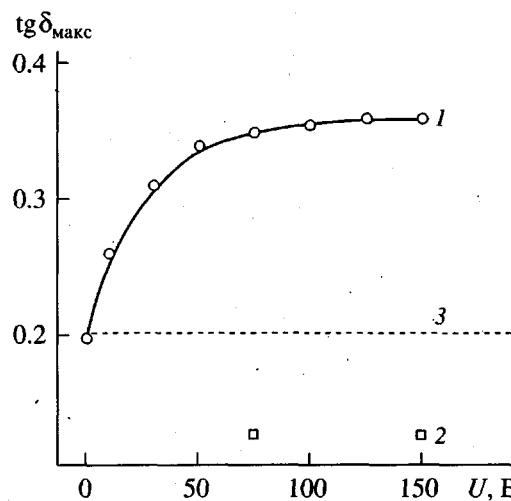


Рис. 5. Зависимость $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ для δ -процесса при частоте 0.1 кГц от напряжения ориентирующего поля для образца, помещенного в переменное электрическое поле частоты 20 Гц (1) и в постоянное электрическое поле (2), а также образца без предварительной ориентации (3).

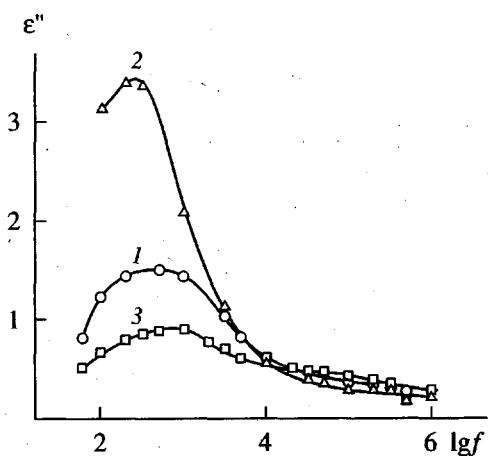


Рис. 6. Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь при 70°C для неориентированного (1), гомеотропно ориентированного (2) и планарно ориентированного (3) образцов.

Таким образом, данные рис. 5 отражают тот факт, что для ОА-7 при ориентации и в переменном, и в постоянном электрическом поле для достижения максимально возможной ориентации необходима напряженность электрического поля порядка 75 В/70 мкм ~ 10 кВ/м (для всех ориентированных образцов толщина составляла 70 мкм).

После ориентации посредством механического сдвига, как следует из сопоставления кривых 1 и 4 на рис. 4, возникает гомеотропная ориентация мезогенных групп. Ориентация ОА-7 перемен-

ным электрическим полем является более эффективной по сравнению с ориентацией механическим сдвигом (ср. кривые 1 и 5 на рис. 3в и кривые 3 и 4 на рис. 4), что согласуется с данными работы [1] по ориентации гребнеобразных ЖК-полидиметилсилоксанов с цианбифенильными группами в боковых цепях.

Значения параметра порядка S для гомеотропно ориентированных образцов были определены из частотных зависимостей фактора диэлектрических потерь ϵ'' по формуле

$$S = (\epsilon''_{\max, \text{ор}} / \epsilon''_{\max, \text{неор}} - 1) / 2, \quad (1)$$

приведенной в работе [8] для частично ориентированного образца ($\epsilon''_{\max, \text{ор}}$ и $\epsilon''_{\max, \text{неор}}$ — максимальные значения ϵ'' для ориентированного и неориентированного образца). Значения S при гомеотропной ориентации лежат в пределах $0 < S < 1$. Поэтому экспериментальное значение отношения $\epsilon''_{\max, \text{ор}} / \epsilon''_{\max, \text{неор}}$ не должно превышать трёх (полная гомеотропная ориентация).

На рис. 6 представлены частотные зависимости ϵ'' при 70°C для неориентированной (кривая 1), гомеотропно ориентированной (кривая 2) и планарно ориентированной (кривая 3) пленок. Значения ϵ''_{\max} δ -процесса для гомеотропно ориентированного, планарно ориентированного и неориентированного образцов составляют 3.4, 0.9 и 1.5 соответственно. Расчеты по формуле (1) дают значения $S = 0.63$ для гомеотропно ориентированной и -0.2 для планарно ориентированной пленки.

Одним из факторов, определяющих ориентацию ЖК-директора, является частота ориентирующего электрического поля, что демонстрируют данные рис. 7, на котором приведена зависимость параметра порядка от частоты ориентирующего электрического поля (кривая 1). Видно, что в интервале частот ориентирующего поля от 15 Гц до 200 кГц значения $S > 0$, т.е. устанавливается гомеотропная ориентация мезогенов. При этом ориентация в интервале частот 50 Гц–20 кГц обеспечивает максимально возможные значения параметра порядка ($S = 0.63$). Затем при дальнейшем повышении частоты ориентирующего электрического поля параметр ориентационного порядка начинает падать, достигая значения $S = 0.25$ при частоте 200 кГц.

Уменьшение значений параметра порядка с ростом частоты ориентирующего поля можно объяснить следующим образом. В интервале частот 50 Гц–20 кГц время, необходимое для ориентации мезогенных групп, меньше периода переменного

ориентирующего поля, поэтому мезогены успевают следовать за полем, и устанавливается максимальная ориентация. При дальнейшем росте частоты ориентирующего поля его период становится меньше времени ориентации мезогенных групп, поэтому мезогены не успевают следовать за полем (параметр порядка падает). Естественно предположить, что при дальнейшем увеличении частоты ориентирующего электрического поля можно, проходя через $S = 0$, перейти к значениям S , соответствующим планарной ориентации мезогенов (точка 2 на рис. 7). Переход от гомеотропной ориентации к планарной с ростом частоты ориентирующего поля наблюдали в работе [18].

В то же время в ОА-7 после выдержки в постоянном электрическом поле наблюдалась планарная ориентация мезогенных групп. Этот факт является неожиданным и требует дальнейшего осмысления и дополнительных экспериментальных исследований. Ориентация постоянным электрическим ориентирующим полем и полем низкой частоты должна давать одинаковый эффект, а именно должна приводить либо к планарной (при $\mu_{\perp} > \mu_{\parallel}$), либо к гомеотропной (при $\mu_{\perp} < \mu_{\parallel}$) ориентации мезогенных групп. Поскольку для ОА-7 $\mu_{\perp} < \mu_{\parallel}$, ориентация в постоянном электрическом поле должна давать гомеотропную ориентацию. Возникновение планарной ориентации под действием постоянного ориентирующего электрического поля означает, что переориентация мезогенов определяется не только их дипольным моментом, но и другими факторами.

Одним из объяснений возникновения планарной ориентации мезогенных групп в ОА-7 после выдержки в постоянном электрическом поле может быть проявление эффекта электрогидродинамической неустойчивости. Этот эффект был обнаружен в некоторой области частот и напряженности внешнего ориентирующего поля и при определенном соотношении анизотропии диэлектрической проницаемости и проводимости. Он связан с возникновением специфических текстур доменов Вильямса–Капустина [19, 20]. В случае возникновения эффекта электрогидродинамической неустойчивости значение $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ должно зависеть от текстуры и взаимной ориентацией образующих доменов.

Таким образом, как для гребнеобразных ЖК-полимеров, олигомер ОА-7 имеет четыре области диэлектрической релаксации.

При температурах ниже T_c обнаружены два релаксационных процесса, обусловленные локальной подвижностью развязки (γ_1 -процесс) и переориен-

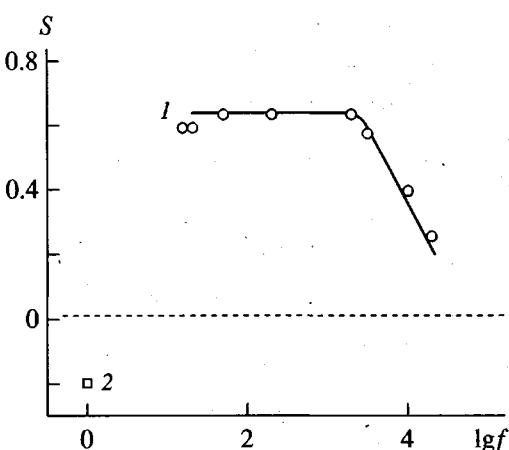


Рис. 7. Зависимость параметра порядка от частоты ориентирующего электрического поля напряжением 100 В (1) и значение параметра порядка для образца, ориентированного постоянным электрическим полем (2).

тацией мезогена относительно его длинной оси (β -процесс).

В высокоэластичном состоянии наблюдали кооперативные α - и δ -релаксационные переходы, связанные с переориентацией мезогена относительно его длинной и короткой оси соответственно.

После ориентации ОА-7 механическим или переменным электрическим полями возникает гомеотропная ориентация мезогенных групп, а в случае ориентации постоянным электрическим полем – планарная. Показано, что значения параметра порядка определяются напряженностью и частотой ориентирующего электрического поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borisova T.I., Burshtein L.L., Stepanova T.P., Nikonorova N.A. // Int. J. Polym. Mater. 1993. V. 22. P. 103.
2. Schönhals 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. // Macromol. Symp. 1995. V. 90. P. 153.
5. Никонорова Н.А., Барматов Е.Б., Борисова Т.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 613.
6. Никонорова Н.А., Борисова Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 39.
7. Gedde U.W., Liu F., Hult A., Sahlen F., Boyd R.H. // Polymer. 1994. V. 35. № 10. P. 2056.
8. Araki K. // Polym. J. 1990. V. 22. № 6. P. 540.
9. Костромин С.Г., Стаканов А.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1556.
10. Shibaev V.P., Kostromin S.G., Ivanov S.A. // Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media / Ed. by

- Shibaev V.P. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. P. 37.
11. Coles H.J., Walton H.G., Guillon D., Poetti G. // Liq. Cryst. 1993. V. 12. № 6. P. 551.
 12. Gedde U.W., Lui F., Hellerman C., Hult A., Sahlem F., Boyd R.H. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. A. 1996. V. 33. P. 1555.
 13. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Никонорова Н.А., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 83.
 14. Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Стаканов А.И., Костромин С.Г., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 31.
 15. Novotna E., Kostromin S.G., Kresse H. // Liq. Cryst. 1995. V. 18. № 1. P. 73.
 16. Parneix J.P., Njeumo R., Legrand C., Le Barny P., Dubois J.C. // Liq. Cryst. 1987. V. 2. № 2. P. 167.
 17. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Шевелев В.А., Платэ Н.А., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 674.
 18. Araki K., Attard G.S. // Liq. Cryst. 1986. V. 1. P. 391.
 19. Блинов Л.М. // Электро- и магнитооптика жидкких кристаллов. М.: Наука, 1978. С. 384.
 20. Krigbaum W.R., Lader H.J., Cifferi A. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 554.

Dielectric Relaxation of Unoriented and Field-Oriented Liquid-Crystalline 1,4-(4-Cyano-4-azobiphenyloxy)heptyl Oligoacrylate

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—Dielectric relaxation spectroscopy was applied to study a thermotropic comblike 1,4-(4-cyano-4-azobiphenyloxy)heptyl oligoacrylate. Two regions of local relaxation of the dipole polarization were found to exist below the glass transition temperature. These regions are associated with the mobility of spacers (the γ_1 -relaxation process) and the reorientation of mesogenic groups with respect to their long axes (the β -relaxation process). In the rubberlike state, the cooperative α - and δ -relaxation transitions were observed, which are due to reorientation of the mesogenic groups with respect to their long and short axes, respectively. When oriented under the action of mechanical or variable electric fields, the mesogenic groups acquire a homeotropic orientation. Application of a constant electric field results in the planar orientation of the mesogenic groups. The order parameter is shown to depend on the strength and frequency of the orienting electric field. Orientation does not affect the relaxation times of the cooperative modes of mobility.