

УДК 541.64:537.22

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В РЯДАХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ОЛИГО-1,4-(4-ЦИАН-4-АЗОБИФЕНИЛОКСИ)-*n*-АКРИЛАТОВ
И ОЛИГО-1,4-(4-ЦИАН-4-АЗОБИФЕНИЛОКСИ)-*n*-МЕТАКРИЛАТОВ
ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ¹

© 2001 г. Н. А. Никонорова*, 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 27.06.2000 г.
Принята в печать 10.10.2000 г.

Диэлектрическим методом исследованы ряды термотропных гребнеобразных олиго-1,4-(4-циан-4-азобифенилокси)-*n*-акрилатов и метакрилатов в ЖК- и изотропном состояниях. Выше температуры стеклования наблюдали кооперативные α - и δ -релаксационные переходы, связанные с переориентацией мезогена относительно его длинной и короткой оси соответственно. Температуры α - и δ -переходов с удлинением метиленовой связки в боковых цепях поникаются, что подтверждает связь не только α -, но и δ -процесса с сегментальным движением цепи. Образование ЖК-порядка увеличивает кинетическую жесткость основных цепей. Подбор условий ориентации позволяет получить пленки с планарной или гомеотропной ориентацией мезогенных групп с параметрами порядка в пределах от -0.2 до +0.8.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании полимеров диэлектрическим методом выявлено две принципиально отличающиеся по механизмам формы молекулярной подвижности – локальная и кооперативная.

При локальной подвижности переориентация кинетической единицы происходит в объеме порядка одного монозвена или менее. Релаксационный объем зависит от размеров кинетической группировки, которая в данном температурно-частотном интервале осуществляет вращательное движение, практически некоррелированное с соседними по цепи участками. Локальная подвижность не меняет конформации цепи и контроли-

руется в основном внутримолекулярными взаимодействиями.

При кооперативной подвижности переориентация кинетических единиц макромолекулы проходит в гораздо большем объеме и может осуществляться только совместно с окружающими ее элементами других макромолекул. Кооперативным процессом является сегментальная подвижность основных цепей. На сегментальный процесс большое влияние оказывают межмолекулярные взаимодействия.

Количественные характеристики молекулярной подвижности могут быть получены из частотной зависимости времени релаксации $f_m = f_0 e^{-U/kT}$, где f_m – частотное положение максимума фактора диэлектрических потерь ϵ'' при данной температуре; f_m связано с временем релаксации соотношением $\tau_m = 1/2\pi f_m$; f_0 – значение частоты, экстраполированное к $1/T = 0$, U – энергия активации.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 1997-1936) и Программы СПб НЦ РАН (проект 20).

E-mail: nikon@imc.macro.ru (Никонорова Наталья Алексеевна).

Значения T_c , $T_{\text{пр}}$, °C; P_w [9] и значения параметра порядка S ориентированных пленок

n	Олигомер	T_c , °C	$T_{\text{пр}}$, °C	P_w	S
3	OA-3	62	106	10.5	0.8, -0.21
5	OA-5	39	102	26	0.25, -0.19
7	OA-7	31	111	6.6	0.63, -0.20
9	OA-9	26	118	8.2	0.17, -0.25
11	OA-11	29	114	26.3	0.35, -0.23
3	OM-3	93	156	196	0.55
5	OM-5	58	173	34.6	0.44
7	OM-7	42	168	25.0	0.64
9	OM-9	37	164	42.0	0.72
10	OM-10	41	161	51.8	0.56

Для локальных форм подвижности, которые могут наблюдаться и в стеклообразном, и в высокоэластическом состоянии, переориентация полярной группы рассматривается как элементарный акт перехода через барьер высоты U . При этом значения U составляют 20–60 кДж/моль, $f_0 = 10^{13}$ с. Обычно для локальных процессов зависимость $\lg f = \phi(1/T)$ является линейной.

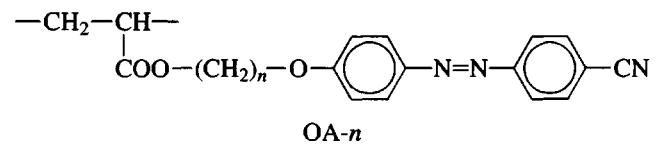
В кооперативных процессах, наблюдавшихся при температурах выше T_c , одновременно участвует большое число кинетических единиц. Это приводит, с одной стороны, к увеличению времени релаксации данного процесса по сравнению с аналогичным процессом, наблюдаемым в разбавленном растворе, где межмолекулярные взаимодействия малы. С другой стороны, значения энергии активации U данного перехода значительно превышают U для локальных форм подвижности, достигая нескольких сотен кДж/моль.

Наиболее важным и изученным кооперативным переходом в полимерах является процесс перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, так называемый α -переход. В области α -перехода зависимость $\lg f = \phi(1/T)$ не является, как правило, линейной в широком интервале частот, т.е. U зависит от температуры. Причем вблизи T_c время релаксации возрастает в соответствии с феноменологическим уравнением Фогеля–Таммана–Фульшера–Гессе [1]: $\lg f = \lg f_0 - A/(T - T_0)$, где A имеет смысл активационного параметра, T_0 – значение температуры (обычно на 50°C ниже T_c).

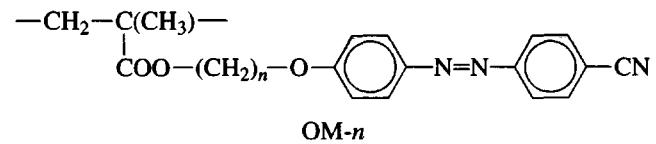
Применение метода диэлектрической релаксации при изучении молекулярной динамики термопрочных гребнеобразных ЖК-полимеров различного строения выявляет специфику молекулярного движения, присущую именно этому классу полимеров. В частности, вблизи перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние 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 данных форм молекулярной подвижности [2–7].

Изменяя химическую структуру макромолекул, можно направленно изменять значение температуры стеклования. Для гребнеобразных полимеров это может быть удлинение боковой цепи, например, за счет увеличения числа групп CH_2 в боковой цепи, что приводит к уменьшению межцепных взаимодействий, уменьшению кооперативности сегментального движения и, следовательно, к падению T_c [8].

В настоящей работе рассмотрены результаты исследования кооперативных форм молекулярной подвижности гребнеобразных олигоакрилатов (OA- n) и олигометакрилатов (OM- n) с цианозобензольными мезогенными группами в боковых цепях и связками различной длины:



($n = 3, 5, 7, 9, 11$);



($n = 3, 5, 7, 9, 10$).

Как показано в работе [9], исследованные олигомеры являются смектиками, температура проплавления которых $T_{\text{пр}}$, температура стеклования T_c и степень полимеризации P_w приведены в таблице.

В рассматриваемых полимерах гибкая метиленовая связка, отделяющая “хребет” макромолекулы от мезогенной группы, минимизирует взаимодействие между ними. Такая особенность химического строения является причиной того, что данные системы легко ориентируются во внешних полях.

При этом навязанная ориентация сохраняется сколь угодно долго, что позволяет использовать исследуемые системы в качестве хранителей информации.

Основное внимание при исследовании рядов ОА-*n* и ОМ-*n* будет уделено влиянию различных видов ориентации во внешних полях, а также влиянию удлинения боковой цепи на характеристики α - и δ -процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэлектрические измерения ориентированных и неориентированных образцов (температурные зависимости диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и емкости) проведены на мосте TR-9701 в диапазоне частот 60 Гц–1 МГц и температур 0–200°C.

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 10–20 мм. Толщину образца задавали 50-микронными кварцевыми волокнами, диэлектрические потери и объемная доля которых столь мала, что они не оказывают влияния на диэлектрическое поведение.

Для исследований использовали также образцы, ориентированные в электрическом или механическом полях. Подаваемое на образец ориентирующее электрическое поле было либо постоянным, либо переменным с частотой в интервале 15 Гц–200 кГц, напряжение ориентирующего поля достигало 150 В. Методика ориентации во внешних полях описана в работах [4, 5, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вблизи температуры стеклования для ОА-*n* и ОМ-*n*, как и для ранее изученных гребнеобразных ЖК-полимеров, наблюдали две перекрывающиеся области релаксации дипольной поляризации кооперативного характера: α - и δ -процессы. В качестве примера на рис. 1 приведены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для ОА-3, ОМ-3, ОА-11 и ОМ-10 без предварительной ориентации (кривые 1–5, 8) и для ОА-11 и ОМ-10 при 1 кГц ориентированных внешними полями (кривые 6, 7, 9). Для δ -процесса температура $\operatorname{tg} \delta_m$ определяется с точностью 0.5–1°C. Точность определения температурного положения $\operatorname{tg} \delta_m$ для α -процесса, который проявляется только в виде плеча δ -процесса со стороны низких температур, значительно ниже и составляет 3–5°C. В случае ОА-3 темпера-

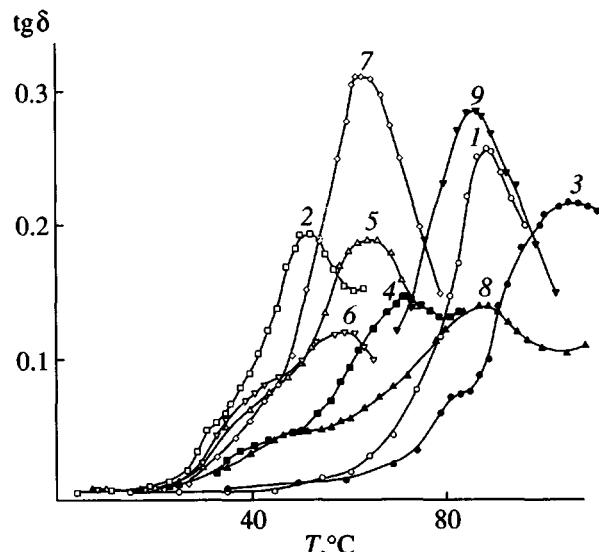


Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ в области α - и δ -процессов при частоте 0.1 (1–4) и 1 кГц (5–9) для ОА-3 (1), ОА-11 (2, 5–7), ОМ-3 (3) и ОМ-10 (4, 8, 9). 1–5, 8 – без предварительной ориентации; 6 – планарная (200 Гц, 100 В); 7 и 9 – гомеотропная (механическое сдвиговое поле) ориентация.

турно-частотные координаты α -процесса определить не удается.

В соответствии с интерпретацией, приведенной в работах [2–7], первая по температуре область релаксации (α -процесс) обусловлена сегментальным движением основных цепей и переориентацией мезогена относительно длинной оси. Вторая область релаксации (δ -процесс) обусловлена переориентацией мезогеной группы относительно короткой оси. При этом вклад в диэлектрическое поглощение α - и δ -процессов дают перпендикулярный μ_{\perp} или параллельный μ_{\parallel} компонент дипольного момента мезогена соответственно.

Соотношение вкладов в α -процесс за счет сегментальной подвижности основной цепи и переориентации мезогенов может быть оценен, исходя из сопоставления диэлектрического поведения ОА-*n* и ОМ-*n* с таковым гомологических рядов поли-*n*-алкилакрилатов (ПАА-*n*) и поли-*n*-алкилметакрилатов (ПМА-*n*). В последних полярная мезогенная группа отсутствует, поэтому вклад в α -релаксацию обусловлен только подвижностью основной цепи. Как видно из рис. 1, значения $\operatorname{tg} \delta_m$ в области α -процесса составляют $(6–8) \times 10^{-2}$. Эти значения близки к таковым, полученным в работе [8] для ПАА-*n* и ПМА-*n*. Отсюда следует, что для ОА-*n* и ОМ-*n* вклад в амплитуду α -про-

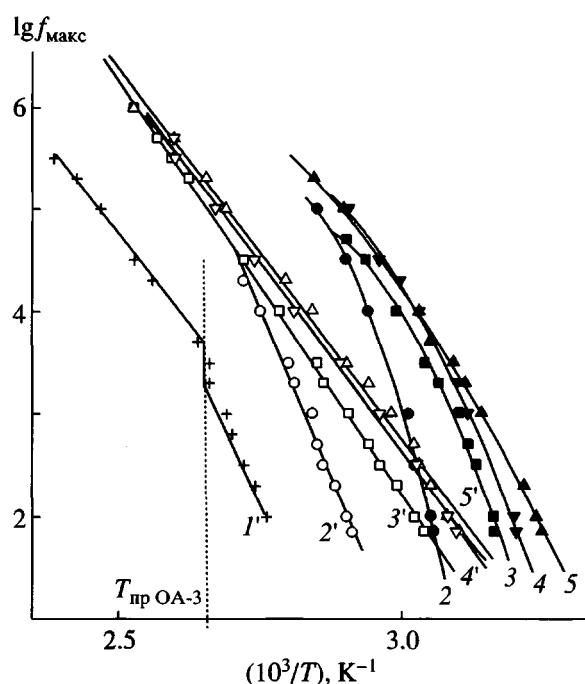


Рис. 2. Зависимость $\lg f_{\max}$ от обратной температуры в области α (2–5) и δ ($1'$ – $5'$) процессов для ОА- n при $n = 3$ ($1'$), 5 (2, 2'), 7 (3, 3'), 9 (4, 4') и 11 (5, 5').

цесса определяется главным образом происходящей в процессе сегментального движения ориентацией дипольных групп, связанных с основной цепью.

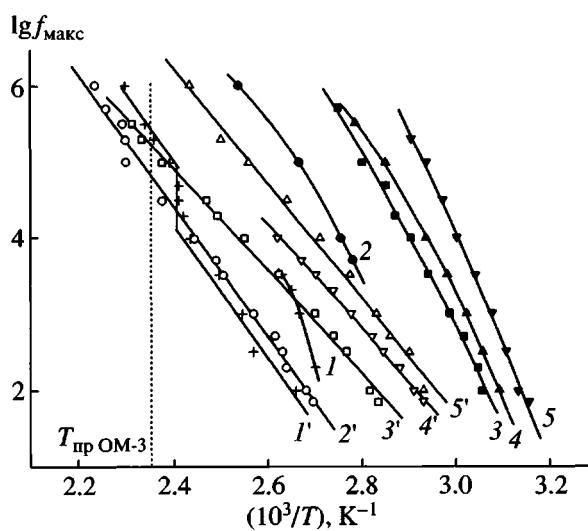


Рис. 3. Зависимость $\lg f_{\max}$ от обратной температуры в области α (1–5) и δ ($1'$ – $5'$) процессов для ОМ- n при $n = 3$ (1, 1'), 5 (2, 2'), 7 (3, 3'), 9 (4, 4') и 10 (5, 5').

Температурные зависимости времени релаксации $\lg f = \phi(1/T)$ в области α - и δ -процессов для ОА- n и ОМ- n представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Эти зависимости в области α -процесса удовлетворительно описываются уравнением Фогеля–Таммана–Фульшера–Гессе. Что касается δ -процесса, который всегда наблюдается выше T_c , зависимости $\lg f = \phi(1/T)$ являются линейными.

Для ОА-3 и ОМ-3, в которых δ -процесс удается наблюдать и в ЖК-, и в изотропном состоянии, зависимости $\lg f = \phi(1/T)$ могут быть представлены двумя прямыми с разрывом (рис. 2 и 3, кривые $1'$). Кроме того, на рис. 4 представлены зависимости $\lg f = \phi(1/T)$ в области α - и δ -процессов для термотропных гребнеобразных полиакрилата ПАА-5-CN ($T_c = 40^\circ\text{C}$, $T_{\text{пр}} = 74^\circ\text{C}$ [10]) и полиметакрилата ПМА-5-CN ($T_c = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{пр}} = 123^\circ\text{C}$ [11]) с развязкой $(\text{CH}_2)_5$ и цианобифенильной мезогенной группой. Видно, что для ПАА-5-CN и ПМА-5-CN, для которых δ -процесс можно было наблюдать в ЖК- и в изотропном состоянии, как и в случае ОА-3 и ОМ-3, зависимости $\lg f = \phi(1/T)$ в области δ -процесса описываются двумя прямыми с разрывом (кривые $1'$ и $2'$). Для ОА-3, ПАА-5-CN и ПМА-5-CN разрыв кривых на зависимости $\lg f = \phi(1/T)$ наблюдается при $T_{\text{пр}}$; исключение составляет ОМ-3, для которого разрыв кривых наблюдается в ЖК-состоянии (объяснение этому факту

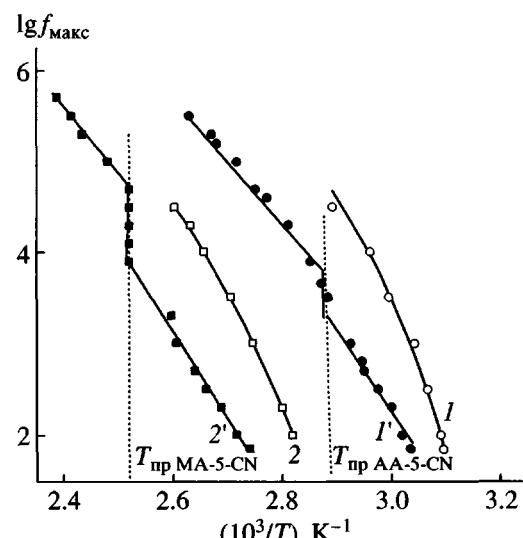


Рис. 4. Зависимость $\lg f_{\max}$ от обратной температуры в области α (1, 2) и δ ($1'$, 2') процессов для ПАА-5-CN (1, 1') и ПМА-5-CN (2, 2').

будет дано ниже). По-видимому, такой вид зависимостей $\lg f = \phi(1/T)$ является общим для тех случаев, когда δ -процесс можно наблюдать в ЖК-состоянии и при температурах выше $T_{\text{пр}}$. При этом зависимости $\lg f = \phi(1/T)$ в области δ -процесса для ОА-3, ОМ-3, ПАА-5-CN и ПМА-5-CN имеют две особенности.

Во-первых, значения энергии активации данного процесса, определяемые из наклона зависимости $\lg f = \phi(1/T)$ в ЖК-состоянии, превышают таковые для изотропного состояния. Для ОА-3, ОМ-3, ПАА-5-CN и ПМА-5-CN энергии активации в ЖК-состоянии составляют 240, 196, 192 и 180 кДж/моль, а в изотропном – 130, 117, 130 и 130 кДж/моль соответственно.

Во-вторых, в двухфазной области вблизи $T_{\text{пр}}$ при переходе из ЖК- в аморфное изотропное состояние наблюдается скачкообразное уменьшение времени релаксации в 3–10 раз. Это означает, что при переходе в изотропное состояние молекулярная подвижность мезогенов, связанная с их переориентацией вокруг короткой оси, возрастает.

Можно полагать, что разница в величинах энергии активации и времени релаксации в ЖК-фазе по сравнению с изотропным состоянием обусловлена взаимодействиями между мезогенными боковыми группами, приводящими к образованию ЖК фазы.

Экстраполяцией зависимостей $\lg f = \phi(1/T)$ на рис. 2 и 3 к частоте 1 Гц определены значения температур стеклования для α -процесса и температуры переходов для δ -процесса T_{δ} . Значения T_c и T_{δ} , полученные из диэлектрических зависимостей, оказались близки к таковым, определенным ранее методом ДСК [9].

Зависимости T_c и T_{δ} рядов ОА- n и ОМ- n в ЖК-состоянии от длины связки представлены на рис. 5. Видно, что значения T_c и T_{δ} сначала резко падают с ростом длины боковой цепи, а затем, начиная с $n = 9$, практически не изменяются. Такой же характер зависимости $T_c = \phi(n)$ наблюдали ранее для рядов ПАА- n и ПМА- n [8]. Форма кривых, представленных на рис. 5, по-видимому, носит общий характер для всех гомологических рядов гребнеобразных полимеров. Для первых членов рядов эта зависимость отражает эффект внутренней пластификации, а далее с удлинением боковых цепей увеличивается вклад за счет взаимодействия между ними.

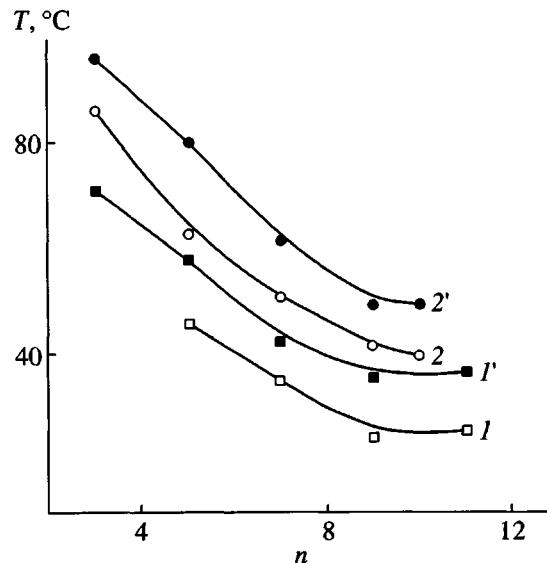


Рис. 5. Зависимость температуры переходов в области α ($1, 2$) и δ ($1', 2'$) от длины связки для ОА- n ($1, 1'$) и ОМ- n ($2, 2'$).

Возрастание значений T_c в рядах ОА- n и ОМ- n по сравнению с соответствующими гомологами в рядах ПАА- n , ПМА- n обусловлено взаимодействием мезогенных групп, приводящим к образованию ЖК-упорядоченности. Межцепные взаимодействия метиленовых участков боковых цепей вплоть до $n = 10$ в рядах ПАА- n , ПМА- n недостаточны для реализации упорядоченного состояния боковых цепей.

Эффект взаимодействия мезогенных групп может быть оценен как разность температур переходов δ -процесса ΔT_{δ} , наблюдавшегося в ЖК- и в изотропном состоянии. Значения ΔT_{δ} для ОА-3, ОМ-3, ПАА-5-CN и ПМА-5-CN составляют 28, 27, 20 и 14°C соответственно и отражают эффект образования ЖК-структуры.

Значения T_c , полученные экстраполяцией зависимостей $\lg f = \phi(1/T)$ в области α -процесса для акрилатов ОА-5 и ПАА-5-CN и для метакрилатов ОМ-5 и ПМА-5-CN, довольно близки и равны 46, 43 и 63, 66°C соответственно. Вероятно, это обусловлено тем, что замена цианазобифенильной мезогенной группы на цианбифенильную, т.е. введение азогруппы между бензольными кольцами мезогена практически не меняет полярность монозвена, поскольку дипольный момент трансформы азогруппы равен нулю.

Олигомеры ОА- n и ОМ- n были ориентированы внешними полями: механическим сдвиговым, постоянным или переменным электрическим по-

лем. Схемы переориентации мезогенных групп, приведенные в работе [12], показывают, что при $\mu_{\perp} < \mu_{\parallel}$ планарная ориентация мезогенных групп приводит к возрастанию интенсивности α -процесса и подавлению δ -процесса; при гомеотропной ориентации должна наблюдаться обратная ситуация. В рассматриваемых рядах олигомеров ось мезогенного фрагмента боковой цепи практически совпадает с продольной составляющей дипольного момента, определяемой главным образом концевой группой CN. В работе [4] было показано, что для цианоазобензольных групп выполняется соотношение $\mu_{\perp} < \mu_{\parallel}$. Это означает, что критерием возникновения гомеотропной ориентации в пленках OA-*n* и OM-*n* является увеличение интенсивности δ -процесса и подавление интенсивности α -процесса. Указанием на планарную ориентацию мезогенных групп является увеличение амплитуды α -процесса и подавление δ -процесса.

На рис. 1 в качестве примера влияния ориентации мезогенных групп на диэлектрическое поведение OA-11 и OM-10 (при 1 кГц) представлены температурные зависимости $\operatorname{tg}\delta$ в области α - и β -процессов для пленок без предварительной ориентации (кривые 5, 8), для пленок с гомеотропной ориентацией (кривые 7, 9) и для пленки с планарной ориентацией (кривая 6).

Обращает на себя внимание тот факт, что возникновение гомеотропной ориентации мезогенных групп, как правило, не изменяет временя релаксации дипольной поляризации (температуру положения $\operatorname{tg}\delta_m$) α - и δ -процессов по сравнению с неориентированными образцами. Аналогичный вывод был сделан также в работах [4, 5, 12]. Однако в OA-11 при планарной ориентации мезогенных групп наблюдался небольшой сдвиг температурно-частотных координат δ -процесса к низким температурам (рис. 1), т.е. времена релаксации уменьшились.

В работе [4] на примере OA-7 исследовали влияние вида поля, а также напряженности и частоты внешнего электрического поля на тип ориентации и на параметр порядка S ориентированных пленок. Было показано, что значения параметра порядка возрастают с повышением напряженности электрического поля и зависят от частоты ориентирующего электрического поля, достигая максимальных значений при 10 кВ/м в интервале частот 50 Гц–20 кГц.

С учетом данных работы [4] для получения максимальных значений параметра порядка для каждого члена рядов OA-*n* и OM-*n* были подобраны условия ориентации внешними ориентирующими полями (в пределах, ограниченных возможностью прибора). Значения параметра порядка S для ориентированных образцов были определены по формуле $S = (\varepsilon_{m,op}^{\parallel} / \varepsilon_{m,neop}^{\parallel} - 1)/2$ [7], где $\varepsilon_{m,op}^{\parallel}$ и $\varepsilon_{m,neop}^{\parallel}$ – максимальные значения ε^{\parallel} для ориентированного и неориентированного образца.

Максимальные значения S для OA-*n* и OM-*n*, приведены в таблице (для гомеотропно ориентированных пленок S положительны, для планарно ориентированных пленок S отрицательны). В случае OA-*n* получены пленки и с планарной, и с гомеотропной ориентацией мезогенных групп. Для ряда OM-*n* удалось получить пленки только с гомеотропной ориентацией мезогенных групп. Из таблицы видно, что значения S для планарной ориентации близки к –0.2, для гомеотропной лежат в пределах от +0.17 до +0.80.

Процесс перехода от ориентированного состояния к исходному неориентированному состоянию демонстрируют зависимости $\operatorname{tg}\delta_m$ в области δ -процесса от температуры для OA-3 и OM-3 (рис. 6). Видно, что для OA-3 ориентация мезогенных групп, навязанная внешними полями, начинает разрушаться при температурах на 5°C, а для OM-3 на 25°C ниже температуры изотропизации и окончательно исчезает при переходе в изотропное состояние.

Зависимости на рис. 6 для OM-3 показывают, что изменение амплитуды $\operatorname{tg}\delta_m$, которое свидетельствует о потере навязанной внешним полем ориентации мезогенных групп, происходит задолго до температуры изотропизации для предварительно ориентированного образца (кривая 5) и для образца без предварительной ориентации (кривая 4). Для большинства исследованных ранее гребнеобразных ЖК-полимеров $\operatorname{tg}\delta_m$ исходного неориентированного образца при переходе через T_{tr} изменяется незначительно. Вид кривой 4, по-видимому, указывает на наличие планарной ориентации в образце, которая может возникнуть самопроизвольно при приготовлении образца. В дальнейшем при ориентации OM-3 механическим сдвигом в нем, в отличие от OA-3, не возникает дополнительной ориентации и не изменяется диэлектрическое поведение. Вид кривых 4 и 5 свидетельствует также о том, что температурный интервал межфазной области, т.е. области одновременного существования ЖК- и изотропной

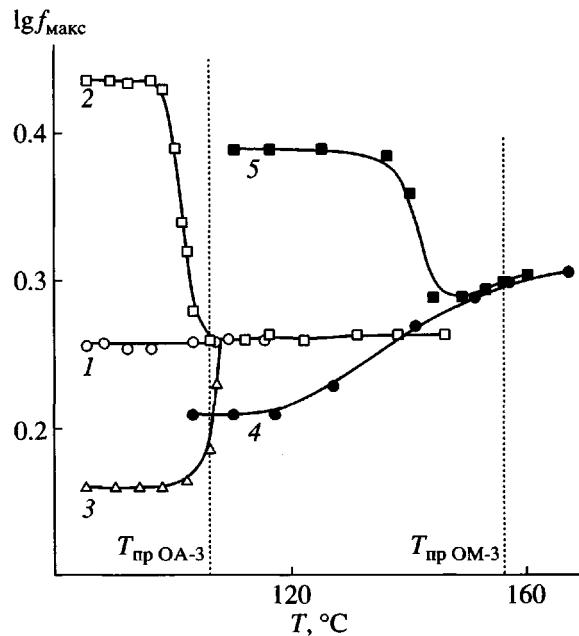


Рис. 6. Зависимости $\lg \delta_{\max}$ δ -процесса от температуры для ОА-3 неориентированного (1), гомеотропно ориентированного постоянным электрическим полем с $U = 100$ В (2) и планарно ориентированного механическим сдвигом (3) и для ОМ-3 неориентированного (4) и гомеотропно ориентированного механическим сдвигом (5).

фазы довольно широкий и составляет порядка 25°C (обычно для гребнеобразных ЖК-полимеров он составляет 2–10°C). Тот факт, что скачок времен релаксации для ОМ-3 (рис. 2, кривая 1') происходит задолго до $T_{\text{пр}}$ также может быть объяснен шириной межфазной области.

Таким образом, анализ экспериментальных данных по диэлектрической релаксации в олигомерах метакрилатного и акрилатного рядов позволяет сделать некоторые заключения о структурно-релаксационных соотношениях и о влиянии мезоморфизма на внутримолекулярную динамику цепей, в том числе – ориентированных внешними полями.

Температуры α - и δ -переходов с удлинением метиленовой связки в боковых цепях понижаются, что подтверждает связь не только α -, но и δ -процесса с сегментальным движением цепи. Образование ЖК-порядка увеличивает кинетическую жесткость основных цепей, повышая энергию активации и температуры δ -переходов (для рассматриваемых систем на 14–28°C). Параметры α - и δ -процессов свидетельствуют об анизо-

тропии молекулярного движения, которая чувствительна к ориентации мезогенов под воздействием внешних полей. Подбор условий ориентации (вид поля, частота и напряженность электрического поля) позволяет получить пленки с планарной или гомеотропной ориентацией мезогенных групп, параметры порядка которых лежат в пределах $-0.2\dots+0.8$.

При нагревании ориентированных образцов уменьшение параметра порядка начинается при температурах на 5–25°C ниже температуры изотропизации. Такого рода зависимости, полученные для всех гомологов ОА-*n* и ОМ-*n*, могут служить критерием использования пленок в качестве хранителей информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vogel H. // Phys. Z. 1921. B. 22. S. 645.
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. Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Стаканов А.И., Костромин С.Г., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41 № 4. С. 673.
5. Никонорова Н.А., Борисова Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 39.
6. Gedde U.W., Liu F., Hult A., Sahlen F., Boyd R.H. // Polymer. 1994. V. 35. № 10. P. 2056.
7. Araki K. // Polym. J. 1990. V. 22. № 6. P. 540.
8. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Шевелев В.А., Платэ Н.А., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 674.
9. Костромин С.Г., Стаканов А.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1556.
10. Kresse H., Talrose R.V. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1981. V. 2. P. 369.
11. Kresse H., Kostromin S.G., Shibaev V.P. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 509.
12. Никонорова Н.А., Барматов Е.Б., Борисова Т.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 613.

Dielectric Relaxation in the Series of Liquid Crystalline Oligo[1,4-(4-cyano-4-azobiphenyloxy)-*n*-acrylate]s and Oligo[1,4-(4-cyano-4-azobiphenyloxy)-*n*-methacrylate]s above the Glass Transition Temperature

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

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

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

Abstract—The series of thermotropic comb-shaped oligo[1,4-(4-cyano-4-azobiphenyloxy)-*n*-acrylate]s and methacrylates in liquid crystalline and isotropic states were studied by the dielectric method. Above the glass transition temperature, the cooperative α - and δ -relaxation transitions are observed, which are related to the re-orientation of the mesogenic group with respect to its long or short axis, respectively. With increasing length of the methylene spacer in side chains, the α - and δ -transition temperatures decrease. This confirms the association of both α - and δ -processes with segmental motion of a chain. Formation of liquid crystalline ordering results in an increased kinetic rigidity of the main chains. Setting proper orientation conditions allows films with planar or homeotropic orientation of mesogenic groups with the order parameters ranging from -0.2 to +0.8 to be obtained.