

УДК 541.64.537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТАХ С МЕЗОГЕНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ КОНЦЕВЫЕ ГРУППЫ РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНЫ¹

© 2003 г. Н. А. Никонорова*, Т. И. Борисова*, Е. Б. Барматов**, 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, Ленинские горы

Поступила в редакцию 01.04.2002 г.
Принята в печать 03.09.2002 г.

Методами диэлектрической спектроскопии и термостимулированных токов деполяризации исследована молекулярная подвижность ряда гребнеобразных ЖК-полиметакрилатов, различающихся длиной метиленовой последовательности на конце мезогенной группы. В области 20–160°C выявлено три области релаксации дипольной поляризации (β_1 -, α - и δ -процессы), обусловленные подвижностью сложноэфирных групп, примыкающих к хребту, движению основной цепи макромолекулы и ориентации мезогенной группы относительно короткой оси соответственно. Показано, что кинетические параметры наблюдаемых процессов не зависят от длины алифатического “хвоста” мезогена. Результаты, полученные обоими методами, дают удовлетворительное совпадение.

Классический диэлектрический метод, или метод диэлектрической спектроскопии (ДС), позволяет исследовать процессы релаксации дипольной поляризации в полимерах, в частности, в гребнеобразных ЖК-полимерах. Расшифровка диэлектрического спектра основана на последовательном изменении одного из элементов химической структуры монозвена, а также сопоставлении диэлектрического поведения близких по химическому строению систем [1–3]. Это позволяет идентифицировать наблюдаемые релаксационные процессы и связать их с подвижностью определенных кинетических единиц, в состав которых входит полярная группа.

Метод термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) также успешно используют при исследовании механизмов дипольной поляризации в полимерах. В обоих методах причиной появления релаксационных процессов на зависимостях $\epsilon'' = \phi(f)$ и $I = \phi(T)$ является тепловая ориен-

тационная подвижность кинетических единиц, в результате чего изменяется проекция дипольного момента в направлении измерительного электрического поля. Иными словами, данные методов ТСТД и ДС определяются динамическим поведением макромолекул. Формально температурное положение пиков тока деполяризации T_m соответствует температурному положению пиков $\text{tg}\delta$ или ϵ'' , наблюдавшихся при эквивалентной частоте f_e [4, 5]

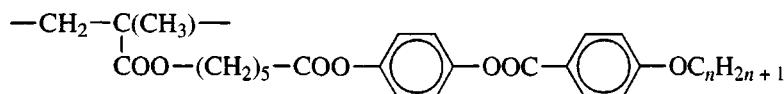
$$f_e = E_a r / (2\pi R T_m^2), \quad (1)$$

где E_a – энергия активации рассматриваемого релаксационного процесса, r – скорость нагревания, определяемая как $r = dT/dt$, R – газовая константа, T_m – температура максимума пика ТСТД. Из уравнения (1) следует, что при $E_a = 40–250$ кДж/моль, $T_m = 320$ К и $r = 4–7$ град/мин эквивалентная частота лежит в пределах $10^{-3}–10^{-4}$ Гц. Это позволяет в ряде случаев выделить релаксационные процессы, которые частично или полностью совмещены при более высоких частотах. В отличие от диэлектрической спектроскопии, метод ТСТД не изотермический, что является его недостатком.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Университета г. Валенсии.

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

Однако сочетание методов ТСТД и ДС при исследовании молекулярной подвижности в полимерах расширяет интервал частот.



(n изменяется в пределах 1–6). Температура фазовых переходов, температура стеклования, определенные методом ДСК, и температура главного пика T_m , полученная из зависимостей $I = \phi(T)$, представлены для ПМ-1–ПМ-6 в таблице. Синтез исследуемых полимеров описан в работе [6].

Цель настоящей работы – изучение молекулярной динамики серии ПМ-1–ПМ-6; идентификация наблюдаемых процессов релаксации дипольной поляризации; выявление влияния удлинения метиленовой последовательности на конце мезогена на кинетические характеристики релаксационных переходов; сопоставление результатов, полученных методами ДС и ТСТД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэлектрические измерения проводили с помощью частотного анализатора FRA-1260 (Novocontrol) и на мосте проводимости и емкости TR-9701. Исходные образцы – пленки, полученные прессованием при температуре, превышающей на несколько градусов температуру изотропизации T_{iz} . В качестве электродов использовали латунные диски. Диаметр верхнего диска составлял 20 мм. Толщину образца задавали 50-микронными кварцевыми волокнами.

Зависимости $I = \phi(T)$ получали на спектрометре TSC-RMA (Thermhold). Образцами служили прессованные пленки толщиной 0,34 мм и площа-

Температуры переходов в полимерах ПМ-1–ПМ-6

Полимер	Фазовые переходы ($^{\circ}\text{C}$)	T_c , $^{\circ}\text{C}$ (ДСК)	T_m , $^{\circ}\text{C}$
ПМ-1	N 108 I	40	45
ПМ-2	S_A 127 N 140 I	43	46
ПМ-3	S_A 116 N 120 I	45	39
ПМ-4	S_X 80 S_A 137 N 139 I	40	41
ПМ-5	S_X 92 S_A 136 I	50	40
ПМ-6	S_X 104 S_A 141 I	44	43

В настоящей работе методами ТСТД и ДС была исследована серия гребнеобразных ЖК-полимеров ПМ-1–ПМ-6 общей формулы

дью верхнего электрода 76 mm^2 . Поляризацию проводили при следующих условиях: электрическое поле напряженности 300 В/мм прикладывали 2 мин при температуре поляризации $T_p = 50^{\circ}\text{C}$, потом (не снимая поля) температуру понижали до -160°C . Затем, повышая температуру от -160 до 70°C (скорость нагревания 7 град/мин), снимали зависимость тока деполяризации от температуры. В работе рассматривали температурную зависимость тока деполяризации в интервале $-50...+70^{\circ}\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для каждого из серий полимеров ПМ-1–ПМ-6 были получены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ^{\parallel} и фактора диэлектрических потерь $\epsilon^{\parallel\parallel}$ в интервале частот 10^{-2} – 10^6 Гц и температур 20 – 160°C . Температурный интервал включал стеклообразное, жидкокристаллическое и изотропное состояния. Вид этих зависимостей типичен для всей серии полимеров и свидетельствует о наличии в исследуемой области температур и частот одного или двух перекрывающихся процессов релаксации дипольной поляризации. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости $\epsilon^{\parallel} = \phi(f)$ для ПМ-5. Видно, что первый из релаксационных процессов, наблюдаемый в смектической фазе S_X (таблица), имеет пик фактора потерь $\epsilon_{\max}^{\parallel\parallel}$ порядка 0,01–0,1. При переходе от смектической фазы S_X к смектической фазе S_A диэлектрические потери резко возрастают. Далее в S_A -состоянии и вплоть до перехода в изотропное состояние существуют две перекрывающиеся области релаксации дипольной поляризации, для которых величины $\epsilon_{\max}^{\parallel\parallel}$ на порядок выше, чем для первого процесса. В изотропном состоянии имеется одна симметричная область максимума диэлектрических потерь. Температурная зависимость интенсивности диэлектрического поглощения $\epsilon_{\max}^{\parallel\parallel}$ (вставка на рис. 1) показывает резкое изменение вблизи тем-

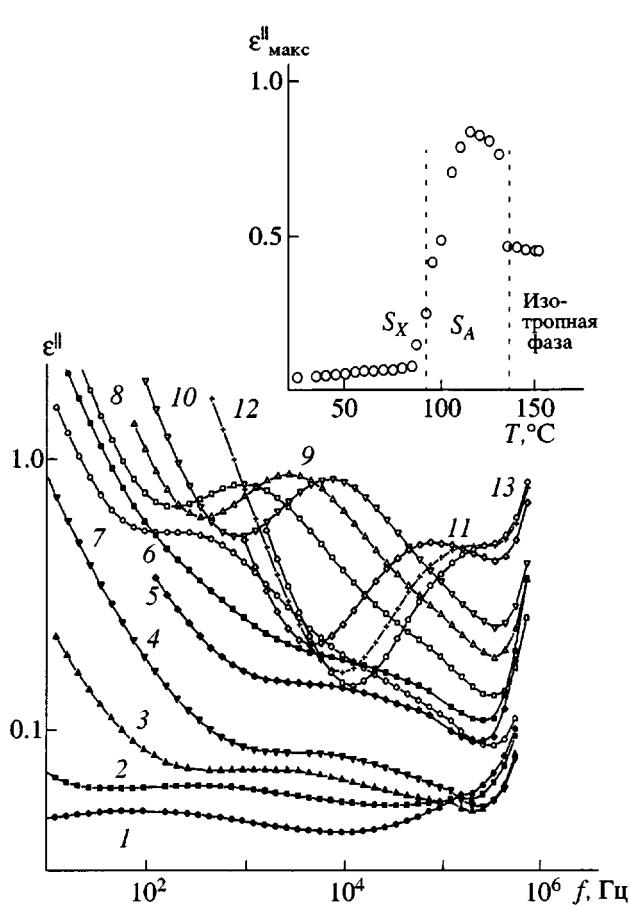


Рис. 1. Частотные зависимости ϵ'' для ПМ-5 при 30 (1), 50 (2), 70 (3), 85 (4), 87 (5), 92 (6), 95 (7), 105 (8), 115 (9), 125 (10), 135 (11), 145 (12) и 150°C (13). На вставке приведена температурная зависимость ϵ''_{\max} . Штриховые линии показывают температуры переходов S_X/S_A и $T_{\text{пр}}$.

пературы 92°C, совпадающей с переходом S_X/S_A , и при 136°C, соответствующей $T_{\text{из}}$. Таким образом, независимо от деталей молекулярного механизма наблюдаемых переходов, температурные зависимости интенсивности диэлектрического поглощения могут служить иллюстрацией фазовых изменений в полимере.

Кинетические характеристики релаксационных процессов были рассчитаны из частотных зависимостей ϵ'' , которые описывались эмпирическим уравнением Гаврилиак–Негами [7, 8]

$$[\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty] = \Delta\epsilon [1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^{-\beta}, \quad (2)$$

где $\omega = 2\pi f$, $\Delta\epsilon$ – инкремент диэлектрической проницаемости, ϵ_∞ – диэлектрическая проницаемость

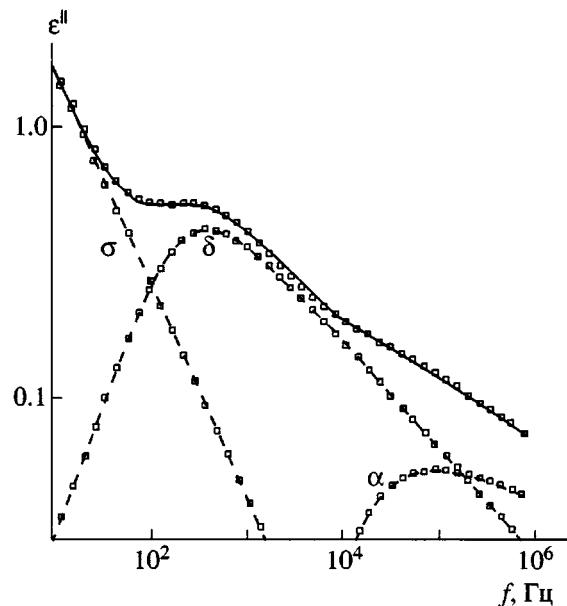


Рис. 2. Частотная зависимость ϵ'' для ПМ-5 при 95°C описана уравнением Гаврилиак–Негами и представлена как сумма α - и δ -процессов и вклада за счет проводимости σ .

при бесконечной частоте, α и β – симметричное и несимметричное расширение области диэлектрического поглощения соответственно, $\tau_0 = 1/2\pi f_{\max}$ – время релаксации, f_{\max} – частота, при которой ϵ'' проходит через максимум. Также учитывали член, дающий вклад в диэлектрические потери за счет проводимости, $\epsilon''_\sigma = A\epsilon_0/\omega^\beta$ [9], где A – постоянная, $S \leq 1$, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. В качестве примера для ПМ-5 при 95°C зависимость $\epsilon'' = \phi(f)$ представлена как сумма вкладов, отвечающих α - и δ -процессам и вкладу за счет проводимости σ (рис. 2).

Температурные зависимости $\tan \delta$ для ПМ-1 и ПМ-6 (рис. 3) также свидетельствуют о наличии в рассматриваемой области температур по крайней мере трех релаксационных процессов, которые в дальнейшем будут обозначены в порядке возрастания температуры как β_1 , α и δ .

Кроме того, были исследованы зависимости тока деполяризации от температуры (рис. 4). Видно, что кривые $I = \phi(T)$ для полимеров ПМ-1–ПМ-6 имеют два максимума: вблизи -10°C и намного более интенсивный основной пик тока деполяризации при температурах, близких к T_c , определенных методом ДСК (таблица).

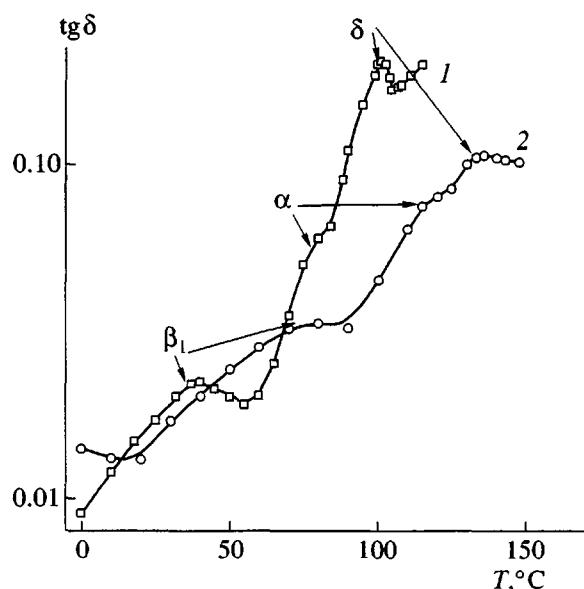


Рис. 3. Температурные зависимости $\operatorname{tg}\delta$ для ПМ-6 при 0.1 (1) и ПМ-1 при 100 кГц (2). Стрелками показаны температурные положения β_1 - α - и δ -процессов.

Температурные зависимости времени релаксации, рассчитанные из уравнения (2) для β_1 - α - и δ -процессов, представлены на рис. 5 кривыми I, II и III соответственно. Видно, что для ПМ-1-ПМ-6 времена релаксации β_1 -процесса практически одинаковы. Эти зависимости в исследуемой области температур линейны и могут быть аппроксимированы уравнением Аррениуса

$$\tau(T) = \tau_0(T) \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Энергии активации E_a , определенные из наклона зависимости $\lg \tau = \phi(1/T)$, для ПМ-1-ПМ-6 составляют 75–85 кДж/моль, а значения предэкспоненциального множителя τ_0 лежат в пределах 10^{-16} – 10^{-18} с. Ранее для некоторых гребнеобразных ЖК-полиметакрилатов также были обнаружены диэлектрические процессы с временами релаксации и энергиями активации практически совпадающими с наблюдаемыми в настоящей работе [10–12].

Для идентификации молекулярного механизма β_1 -процесса было сопоставлено диэлектрическое поведение полимеров ПМ-1-ПМ-6 и полимеров гомологических рядов полиакрилата ПА- n и полиметакрилата ПМА- n (n – число метиленовых групп в боковой цепи). Известно, что в ПА- n и

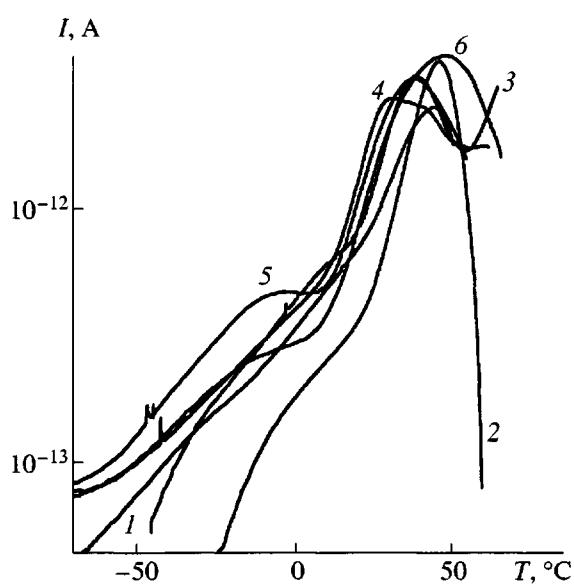


Рис. 4. Температурные зависимости тока деполяризации для ПМ-1-ПМ-6 (кривые 1–6 соответственно).

ПМА- n поляризация единственной полярной сложноэфирной группы, примыкающей к основной цепи, проходит в две стадии. В результате этого появляются две области диэлектрического поглощения: локальный β -процесс и кооперативный α -процесс, обусловленный сегментальной подвижностью основных цепей [11, 13–15]. Для первых членов рядов ПА- n и ПМА- n температуры α -процесса и соответственно T_c сдвигаются к низким температурам с ростом n [15], т.е. времена релаксации уменьшаются. Для области β -процесса в ряду ПА- n времена релаксации также уменьшаются с увеличением n [11]. Такое поведение обусловлено эффектом внутренней пластификации. Для ряда ПМА- n в области β -процесса наблюдали иную ситуацию. Так, было показано, что зависимости времени релаксации β -процесса в ПММА ($n = 1$), полиэтилметакрилате (ПЭМА) ($n = 2$) и ПБМА ($n = 3$) описываются единой кривой [11, 13]. Это означает, что в ряду ПМА- n по крайней мере для первых членов гомологического ряда времена релаксации и энергии активации β -процесса не зависят от длины боковой цепи. В то же время видно, что температурно-частотные координаты β_1 -процесса для ряда ПМ-1-ПМ-6 (рис. 5 кривая I) очень близки к таковым для β -релаксации в ПММА и его ближайших гомологах (кривая IV). Это дает основание для соотнесения β_1 -процесса в ПМ-1-ПМ-6 с подвижностью

сложноэфирных групп, примыкающих к основной цепи.

Экспериментально найденное совпадение времен релаксации в первых гомологах ряда ПМА-*n* и в гребнеобразных ЖК-полимерах кажется неожиданным и требует дополнительного обсуждения. Известно, что на молекулярную подвижность в полиметакрилатах большое влияние оказывает стерический фактор, поскольку α -метильные группы вносят пространственные ограничения вращению сложноэфирных групп [14]. В результате вращение последних становится возможным только вблизи α -перехода, так как оно требует локальных смещений прилегающих к основной цепи связей.

В ряду ПМА-*n*, начиная с ПБМА (*n* = 4) и до *n* = 8–9 (но еще не кристаллизующихся), α -процесс, сдвигаясь к низким температурам с ростом *n* [15], сливаются с β -процессом, и в этом случае наблюдается единый $\alpha\beta$ -процесс релаксации дипольной поляризации. Однако и в случае ПБМА, если повысить его температуру стеклования, а следовательно, и температуру α -перехода, можно раздельно наблюдать α - и β -процессы. Такого результата можно достичь, например, за счет высокого гидростатического давления (выше 1000 атм) [16]. Также для ПБМА удалось раздельно наблюдать α - и β -процессы в статистических сополимерах БМА со стиролом [17, 18]. Это объясняли тем, что при введении звеньев стирола в макромолекулу, возрастает T_c сополимера, поскольку T_c полистирола на 50–60°C превышает T_c ПБМА, и одновременно β -процесс смещается к низким температурам из-за уменьшения числа α -метильных групп.

Аналогичные условия создаются при переходе к системам, в которых строение боковых цепей обеспечивает сильное взаимодействие между ними. Такими системами являются, например, высшие кристаллизующиеся гребнеобразные или ЖК-полимеры, где взаимодействия и упорядоченность боковых цепей увеличивают кинетическую жесткость хребта, затрудняя сегментальное движение и повышая температуру стеклования. Соответственно в таких полимерах α -переход сдвигается в сторону высоких температур, что позволяет наблюдать локальный релаксационный β_1 -переход. Практически полное совпадение времен релаксации и энергии активации для

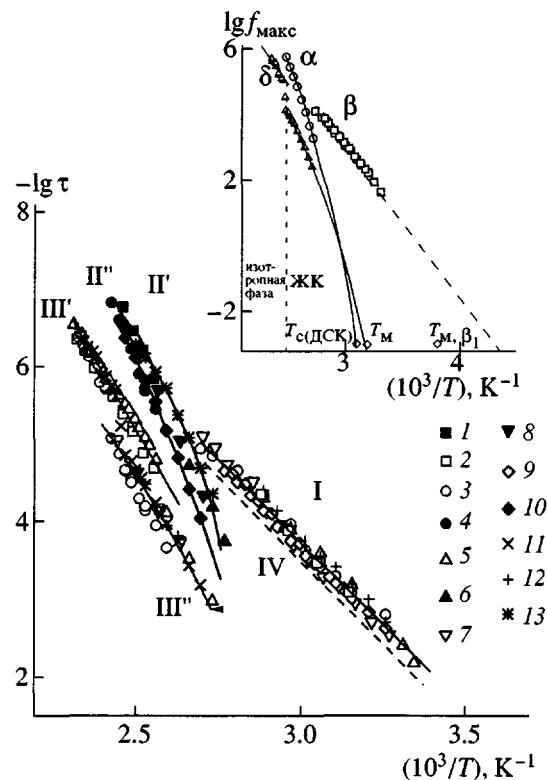


Рис. 5. Температурные зависимости $-\lg \tau$ для ПМ-1 (1, 2), ПМ-2 (3, 4), ПМ-3 (5, 6), ПМ-4 (7, 8), ПМ-5 (9, 10) и ПМ-6 (11–13) в области β_1 - (I), α - (II', II'') и δ - (III', III'') процессов и для ПММА, ПЭМА и ПБМА в области β -процесса (штриховая прямая IV). На вставке показаны температурные зависимости $\lg f_{\max}$ для ПМ-5 в области β_1 , α - и δ -процессов; значения температур T_m (-10 и 40°C) и T_c (50°C, ДСК) приведены при эквивалентной частоте 10^{-3} Гц.

β_1 -процесса в гребнеобразных ЖК-полимерах ПМ-1–ПМ-6 и для β -процесса в первых членах ряда ПМА-*n* указывает на сходство кинетических элементов и механизмов ориентации, обусловленных подвижностью сложноэфирных групп, примыкающих к основной цепи.

Область максимума на температурной зависимости $I = \varphi(T)$ для ПМ-1–ПМ-6 вблизи -10°C была сопоставлена с температурно-частотными координатами области β_1 -процесса, полученными диэлектрическим методом. Для этого проводили линейную экстраполяцию зависимости $\lg f_{\max} = \varphi(1/T)$ в области β_1 -процесса к эквивалентной частоте (вставка на рис. 5). Экстраполированное значение температуры при 10^{-3} Гц оказалось более низким (-32°C), чем реально полученное из

кривой ТСТД. Этот факт может быть объяснен следующим. Для полимеров ПМ-1–ПМ-6 энергия активации β_1 -процесса больше, а предэкспонента в уравнении (3) меньше, чем обычно наблюдаемые значения для локальных релаксационных процессов. Для последних E_a и τ_0 лежат в пределах 25–50 кДж/моль и 10^{-11} – 10^{-13} с соответственно. И для локальных процессов действительно возможна линейная экстраполяция зависимости $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ в широком интервале температур и частот. В случае ПМ-1–ПМ-6 линейная экстраполяция (более чем на 4 порядка) зависимости $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ в области β_1 -процесса, по-видимому, не вполне корректна. Можно предположить, что в рассматриваемых полимерах движение сложноэфирных групп, дающее область диэлектрической дисперсии в области β_1 -процесса, имеет некоторую степень кооперативности, с которой связано искривление зависимости $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ при низких частотах.

Тот факт, что β_1 -процесс в ряду ПМ-1–ПМ-6 описывается единой кривой, свидетельствует о том, что, во-первых, подвижность примыкающей к основной цепи сложноэфирной группы не зависит от длины метиленовой последовательности на конце мезогена и, во-вторых, развязка из пяти метиленовых групп достаточна, чтобы обеспечить независимость локального движения сложноэфирных групп от остальной части боковой цепи.

В области размягчения диэлектрические зависимости для гребнеобразных ЖК-полимеров свидетельствовали о том, что вместо одного (как в большинстве полимеров других классов) кооперативного α -перехода наблюдали два кооперативных процесса – α и δ [3, 19–24]. α -Процесс связывали с сегментальной подвижностью и вкладом за счет переориентации мезогенной группы вокруг длинной оси. Второй по температурной шкале δ -процесс соотносили с переориентацией мезогенной группы вокруг короткой оси.

Учитывая изложенное выше, два перекрывающихся релаксационных процесса в области размягчения, наблюдавшихся для ПМ-1–ПМ-6 на зависимостях $\epsilon^{\parallel} = \phi(f)$ и $\operatorname{tg} \delta = \phi(T)$, также могут быть отнесены к α - и δ -процессам. Наличие α - и δ -процессов в гребнеобразных ЖК-полимерах ПМ-1–ПМ-6 указывает на независимость движения ос-

новной цепи и мезогенных групп. Как и ранее [19–23], α -процесс проявляется как плечо на хорошо определяемом δ -пике, поэтому при разделении параметры δ -процесса определяются с большей точностью, чем параметры α -процесса.

Времена релаксации α - и δ -процессов для серии ПМ-1–ПМ-6 представлены на рис. 5 кривыми II и III соответственно. Видно, что времена релаксации для α -перехода довольно близки и укладываются в коридор между кривыми II' и II'', отвечающими зависимостям для ПМ-6 и ПМ-5. Близость времен релаксации в области α -процесса обусловлена тем, что температуры стеклования для ПМ-1–ПМ-6 различаются незначительно (таблица).

В области δ -процесса значения времен релаксации группируются для рассматриваемой серии полимеров вблизи кривых III' (изотропное состояние) и III'' (жидкокристаллическое состояние). (Только для ПМ-2 времена релаксации δ -процесса в ЖК-состоянии несколько отклоняются от кривой III'').

В области α -релаксации температурная зависимость времени релаксации для гребнеобразных ЖК-полимеров, как и для полимеров других классов, в широком интервале времен релаксации не может быть описана уравнением Аррениуса, предполагающим единственное время релаксации. Обычно кооперативные формы движения, имеющие набор времен релаксации, в частности область α -перехода, хорошо описываются эмпирическим уравнением Фогеля–Таммана–Фульчера–Гессе [25]

$$f_{\max} = A \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (4)$$

где A , B и T_0 – не зависящие от температуры параметры. Как правило, температура Фогеля T_0 ниже T_c на несколько десятков градусов.

Для ПМ-5 и ПМ-6 температурные зависимости времени релаксации в области α -процесса могут быть описаны уравнением (4) с параметрами $A = 10^{14}$ и 10^{12} , $B = 1397$ и 897 , $T_0 = 243$ и 256 К для кривых II'' и II' соответственно.

Температуру стеклования находили экстраполяцией зависимости $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ (в области α -процесса), описанной уравнением (4), к частоте

10^{-3} Гц. Для ПМ-5 получаем значение 50°C (вставка на рис. 5), что соответствует T_c , определенной методом ДСК, и на 10°C превышает T_m (таблица). Для ПМ-6 значение T_c , полученное диэлектрическим методом, оказалось равно 42°C , что близко к T_c , найденной методом ДСК, и к T_m (таблица).

К сожалению, не для всех исследованных систем удается надежно определить температурно-частотные координаты области α -процесса, но совершенно очевидно, что удлинение "хвоста" мезогена мало влияет на подвижность основной цепи.

В области δ -процесса времена релаксации для серии ПМ-1–ПМ-6 также не изменяются с удлинением "хвоста" мезогена и соответствуют кривым III' и III" (рис. 5). Такая независимость указывает на то, что кинетические единицы, ответственные за появление δ -процесса, не включают метиленовую последовательность на конце мезогена.

Температурная зависимость времени релаксации для δ -процесса в изотропном состоянии для серии ПМ-1–ПМ-6 (рис. 5, кривая III') была описана уравнением (3), для которого значения E_a и t_0 составляли 140 кДж/моль и 10^{-23} с соответственно.

Та же зависимость в ЖК-состоянии может быть представлена либо уравнением (3) [20, 27], либо уравнением (4) [26–28]. В настоящей работе кривая III" на рис. 5 описана уравнением (4). Так, для зависимости $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ для ПМ-5 в ЖК-состоянии (вставка на рис. 5) параметры уравнения (4): $A = 10^{11}$, $B = 1207$ и $T_0 = 231 \text{ К}$. Температура δ -перехода для ПМ-5, полученная экстраполяцией зависимости $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ к частоте 10^{-3} Гц, составила 44°C , что ниже, чем T_c . Обычно в гребнеобразных ЖК-полимерах, включая и рассматриваемые в настоящей работе, δ -процесс на температурных зависимостях $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ^{\parallel} наблюдается в высокоэластическом состоянии при температурах, на 5 – 20°C выше, чем α -процесс [3, 20, 26–29]. И это не удивительно, поскольку переориентация мезогенов вокруг короткой оси требует большого свободного объема и реализуется только в условиях сегментальной подвижности макромолекулы. Зависимости $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ для α - и δ -процессов (вставка на рис. 5) пересекаются вблизи

1 Гц ($\tau \sim 1 \text{ с}$). По-видимому, экстраполяция к более низким частотам зависимости $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ в области δ -процесса физического смысла не имеет, поскольку это предполагает ориентацию мезогена относительно короткой оси в стеклообразном состоянии, т.е. при заторможенности основных цепей.

Следует обратить внимание на тот факт, что для серии ПМ-1–ПМ-6 разрыв на температурной зависимости времени релаксации для δ -процесса (переход от кривой III' к кривой III") на рис. 5) происходит при T_{iz} , что хорошо видно на вставке рис. 5 для ПМ-5. Различие во временах релаксации при переходе из мезофазы в изотропное состояние для ПМ-1–ПМ-6 достигает 5–7 раз. Подобные результаты были получены в работах [20, 26–29]. Увеличение подвижности мезогенных групп при переходе из мезофазы в изотропное состояние является следствием исчезновения упорядоченности мезогенных групп и уменьшения межмолекулярных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moscicki J.K. // Liquid Crystal Polymers: From Structure to Applications / Ed. by Collyer A.A. London: Elsevier, 1992.
2. Simon G.P. // Dielectric Spectroscopy of Polymers/ Ed. by Runt J.P., Fitzgerald J.J. Washington: ACS Series, 1997.
3. Zentel R., Strobl G.R., Ringsdorf H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 960.
4. Van Turnhout J. // Polym. J. 1971. V. 2. № 1. P.173.
5. Van Turnhout J. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. Amsterdam: Elsevier, 1975.
6. Tao Юнцзе. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1999.
7. Havriliak S., Negami S. // Polymer. 1967. V. 8. № 1. P. 161.
8. Havriliak S., Negami S. Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials. Munich: Hanser, 1997.
9. Bottcher C.J.F., Bordewijk P. Theory of Electric Polarization. Amsterdam: Elsevier, 1978. V. 2.
10. Sanchis M.J., D.-Calleja R., Gargallo L., Hormazabal A., Radic D. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 10. P. 3457.
11. McCrum N.G., Read B.E., Williams G. Unelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids. London; New York; Sydney: Wiley, 1967.

12. Nikonorova N.A., Borisova T.I., Barmatov E.B., Pissis P., D.-Calleja R. // Polymer. 2002. V. 43. № 10. P. 2229.
13. Михайлов Г.П., Борисова Т.И. // Журн. техн. физики. 1958. Т. 28. № 1. С.137.
14. Михайлов Г.П., Борисова Т.И., Иванов Н.Н., Нигманходжаев А.С. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 12. С. 2181.
15. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Шевелев В.А., Платэ Н.А., Шибаев В.П.// Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 674.
16. Williams G., Edwards D.A. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 1329.
17. Михайлов Г.П., Борисова Т.И., Нигманходжаев А.С. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 6. С. 969.
18. Михайлов Г.П., Борисова Т.И., Иванов Н.Н., Нигманходжаев А.С. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 4. С. 778.
19. Nikonorova N.A., Borisova T.I., Shibaev V.P. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 2. P. 226.
20. Borisova T.I., Nikonorova N.A. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 10. P. 2147.
21. Attard G.S., Williams G., Gray G.W., Lacey D., Gemmei P.A. // Polymer. 1986. V. 27. № 1. P. 185.
22. Araki K. // Polym. J. 1990. V. 22. № 6. P. 540.
23. Pramoto H., Bormuth F.G., Haase W. // Makromol. Chem. 1987. B. 187. № 11. S. 2453.
24. Parneix J.P., Njeumo R., Legrand C., Le Barny P., Dubois J.C. // Liq. Cryst. 1982. V. 3. № 2. P. 509.
25. Vogel H. // Phys. Z. 1921. B. 22. S. 645.
26. Simon R., Coles H.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 10. P. 1823.
27. Kresse H., Kostromin S.G., Shibaev V.P. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 509.
28. Attard G.S., Ramos M.J.J., Williams G. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. № 8. P. 1099.
29. Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 1017.

Dielectric Relaxation in Liquid-Crystalline Poly(methacrylates) with Mesogens Containing End Groups with Different Lengths

N. A. Nikonorova*, T. I. Borisova*, E. B. Barmatov**, 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,
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—For a series of comb-shaped LC poly(methacrylates) differing in the length of a methylene sequence located at the mesogen tail, the molecular mobility was studied by the techniques of dielectric spectroscopy and thermally stimulated discharge currents. Three dipole polarization relaxation regions (β_1 -, α -, and δ -processes) were discovered in the range 20–160°C, which were attributed to the mobility of ester groups adjacent to the backbone, motion of the main chain of macromolecules, and orientation of mesogenic groups with respect to the short axis, respectively. It was shown that all the kinetic parameters of these processes are independent of the length of the aliphatic tail of a mesogen. The agreement between the data obtained by both techniques is quite good.