

УДК 541.64:539.199

ЛОКАЛЬНАЯ ДИНАМИКА БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ СЛОЖНОЙ СТРУКТУРЫ В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТАХ¹

© 2004 г. Н. А. Никонорова*, Т. И. Борисова*, Е. Б. Барматов**, R.-D. Calleja***

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

***Department of Applied thermodynamics ETSII, Polytechnic University of Valencia
4606, Valencia, Spain

Поступила в редакцию 15.01.2003 г.
Принята в печать 25.08.2003 г.

Для серии ЖК-полиметакрилатов, различающихся длиной метиленовой последовательности на конце мезогенной группы, исследованы локальные формы молекулярной подвижности. Методом диэлектрической спектроскопии обнаружены три области релаксации дипольной поляризации: γ_1 -, γ_2 - и β -процессы, обусловленные локальной подвижностью боковых цепей. Кинетические параметры этих процессов практически не зависят от концевой группы мезогена. Методом термостимулированных токов деполяризации (в эксперименте с температурными "окнами") показано, что при $-115\ldots-125^\circ\text{C}$ происходит переход от γ_1 - к β -процессу. В области γ_1 -процесса активационные параметры слабо меняются с температурой и не зависят от длины концевой группы мезогена. В области β -процесса температурные зависимости активационных параметров имеют больший наклон, причем с ростом t наблюдается тенденция к увеличению энталпии (и энергии) активации. Результаты, полученные разными методами, удовлетворительно совпадают и дополняют друг друга.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение локального движения боковых цепей гребнеобразных полимеров, в том числе и жидкокристаллических, представляет интерес с точки зрения установления связи их химической структуры с макроскопическими свойствами полимеров: теплостойкостью, динамическими механическими и диэлектрическими свойствами. Это обусловлено тем, что функциональные фрагменты боковой цепи и их динамика могут влиять на температуру стеклования и плавления, хрупкость, диэлектрическую проницаемость, оптическую активность. На данном этапе необходимо экспериментально исследовать локальные формы молекулярной подвижности длинных боковых цепей сложной структуры, поскольку кинетические параметры такого рода движения не

всегда могут быть предсказаны теоретически или определены из сопоставления с имеющимися в литературе структурными аналогами.

Особый интерес представляет исследование молекулярной динамики боковых цепей в гребнеобразных ЖК-полимерах при температурах ниже температуры стеклования T_c . Это связано с тем, что наличие локальных форм молекулярной подвижности в гребнеобразных ЖК-полимерах является важным фактором (наряду с взаимодействиями между мезогенными группами), обеспечивающим проявление ЖК-свойств при температурах выше T_c .

При температурах ниже T_c исследование гребнеобразных ЖК-полимеров методом диэлектрической спектроскопии выявило несколько областей релаксации дипольной поляризации, названных в порядке уменьшения температуры β , γ_1 и γ_2 [1–8]. К настоящему времени определены механизмы внутренней подвижности, связанные с каждой из областей диэлектрической дисперсии,

¹ Работа поддержана грантом Университета г. Валенсии (грант 121 от 27.10.2000).

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

и дана молекулярная интерпретация этих областей, согласно которой β -процесс обусловлен переориентацией мезогенной группы относительно ее длинной оси. Подвижность метиленовой развязки является причиной появления γ_1 -релаксации. И, наконец, самый низкотемпературный γ_2 -процесс связан с движением концевой части мезогена.

Количественные характеристики молекулярной подвижности, такие как время релаксации τ и энергия активации E_a релаксации дипольной поляризации, могут быть получены из температурной зависимости f_{\max} – частоты, соответствующей максимуму $\operatorname{tg}\delta$ или фактора диэлектрических потерь ϵ^{\parallel} при данной температуре. Величина f_{\max} связана с временем релаксации соотношением $\tau = 1/2\pi f_{\max}$ и зависит от температуры как $f_{\max} = f_0 e^{-E_a/kT}$, где k – постоянная Больцмана, а f_0 – значение частоты, экстраполированное к бесконечной температуре.

Для локальных форм молекулярной подвижности зависимость $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ является, как правило, линейной, а переориентация полярной группы рассматривается как элементарный акт перехода через барьер высоты E_a . При этом значения E_a составляют обычно 20–60 кДж/моль, а $f_0 = 10^{12}–10^{13}$ Гц.

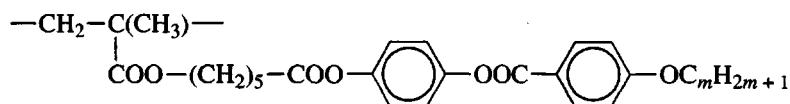
При исследовании механизмов дипольной поляризации в полимерах наряду с методом диэлектрической спектроскопии используют метод термостимулированных токов деполяризации. Оба метода являются внутренне связанными, поскольку причина появления максимумов на зависимостях $\epsilon^{\parallel} = \phi(f)$ и $I = \phi(T)$ – это тепловая ориентационная подвижность кинетических единиц. Возможность сопоставления результатов, полу-

ченных обоими методами, обусловлена тем, что температурное положение пиков тока деполяризации T_m соответствует температурному положению пиков $\operatorname{tg}\delta$ или ϵ^{\parallel} при эквивалентной частоте f_e , определяемой по формуле [9, 10]

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

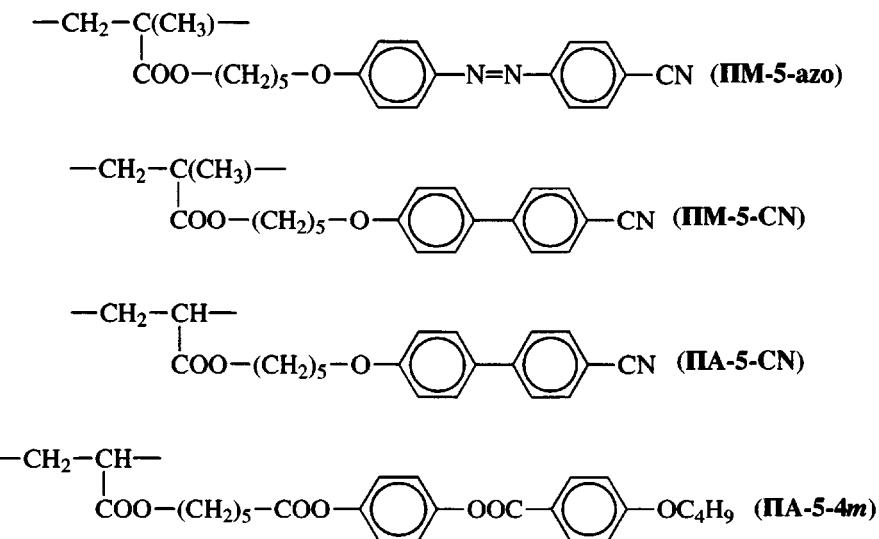
где E_a – энергия активации релаксационного процесса, r – скорость нагревания, определяемая как $r = dT/dt$, R – газовая константа, T_m – температура максимума пика на зависимости $I = \phi(T)$. Из уравнения (1) следует, что для локальных форм подвижности эквивалентная частота лежит вблизи 10^{-3} Гц, что позволяет в ряде случаев, используя метод термостимулированных токов деполяризации, разделить широкую область ϵ^{\parallel} максимума, наблюдаемую на диэлектрических зависимостях (при более высоких частотах), на два пика. Особенно остро этот вопрос стоит при разделении локальных процессов, если их интенсивности заметно различаются и более слабый процесс поглощается более интенсивным. Поэтому при исследовании молекулярной подвижности в полимерах представляется удачным сочетание методов термостимулированных токов деполяризации и диэлектрической спектроскопии.

В настоящей работе методами термостимулированных токов деполяризации и диэлектрической спектроскопии исследована молекулярная подвижность при низких температурах для серии термотропных гребнеобразных полиметакрилатов с развязкой из пяти метиленовых групп и фенилбензоатными мезогенными группами. Полимеры обозначаются ниже как ПМ- m , где m – число метиленовых групп на конце мезогена, изменяющееся в пределах от 1–6, и имеют формулу



Их синтез и температуры фазовых переходов описаны в работе [11]. При обсуждении результатов мы привлекаем данные, полученные ранее

для гребнеобразных ЖК-полимеров с развязкой, как и в ПМ- m , из пяти метиленовых групп. Их химическое строение приведено ниже.



Цель настоящей работы – изучение локальных форм молекулярной динамики для серии полиметакрилатов ПМ-1–ПМ-6, идентификация их молекулярного механизма, а также оценка влияния длины метиленовой последовательности на конце мезогена на характеристики внутрицепной подвижности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дизлектрические измерения проводили на мосте проводимости и емкости TR-9701. Температурные зависимости термостимулированных

токов деполяризации получали на спектрометре TSC-RMA (Thermhold). Методика приготовления образцов описана в работе [6]. Использовали два варианта метода термостимулированных токов деполяризации. В одном из них в интервале от минимальной температуры ($T_0 = -160^\circ\text{C}$) до конечной ($T_k = -70^\circ\text{C}$) измеряли общие спектры термостимулированных токов деполяризации; температура поляризации $T_p = 50^\circ\text{C}$. В другом варианте с помощью методики температурных “окон” получали серии элементарных кривых (“окно” 3°C , температурный интервал элементарной кривой от $T_0 = T_p - 10^\circ\text{C}$ до $T_k = T_p + 20^\circ\text{C}$). Для обеих методик скорость нагревания $r = 7$ град/мин, напряженность электрического поля $U_p = 300$ В/мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дизлектрическая релаксация

Для ПМ-1, ПМ-2 и ПМ-6 на температурных зависимостях $\text{tg } \delta$ в интервале температур $-160\dots+30^\circ\text{C}$ и частот 60 Гц–1 МГц наблюдали три области максимума (рис. 1), которые в соответствии с приведенной выше классификацией можно отнести к β -, γ_1 - и γ_2 -процессам.

Для β -процесса температурное положение $\text{tg } \delta_{\max}$ надежно определяется во всей области используемых частот только в случае ПМ-2. Для ПМ-1 и ПМ-6 пик β -процесса сильно перекрывается с областью γ_1 -процесса, поэтому точность определения $\text{tg } \delta_{\max}$ невелика и составляет 5–10°C. Температурно-частотные координаты

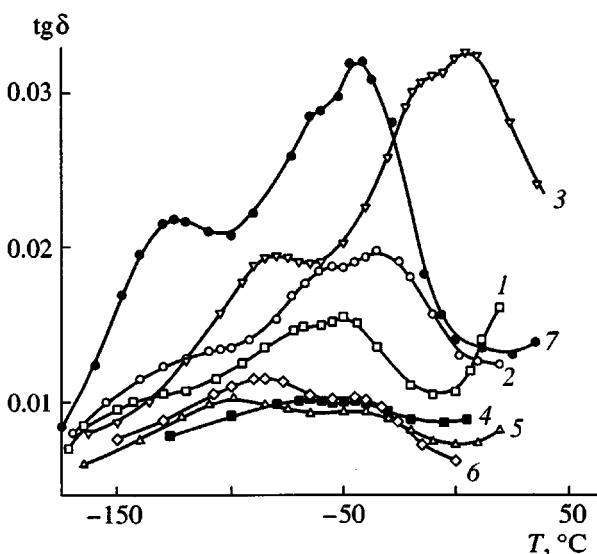


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для ПМ-1 (1), ПМ-2 (2), ПМ-6 (3), ПМ-5-azo (4), ПМ-5-CN (5), ПА-5-CN (6) и ПА-5-4m (7). Частота 0.1 (1), 1 (2, 4–7) и 100 кГц (3).

β -процесса для ПМ-1, ПМ-2 и ПМ-6 отвечают прямой 1 на рис. 2. Для этой прямой значения энергии активации и f_0 составляют 63 кДж/моль и 10^{17} Гц соответственно. В работах [6, 8, 12–15] показано, что параметры β -релаксации для гребнеобразных ЖК-полимеров мало зависят от строения макромолекулы; они близки к таковым, полученным в данной работе.

В отличие от параметров β -релаксации времена релаксации γ_1 -процесса определяются строением макромолекулы, и прежде всего длиной развязки. Так, для гомологических рядов полиакрилатов (ПА- n -азо) и полиметакрилатов (ПМ- n -азо) с цианоазобензольными мезогенными группами в боковых цепях (n – число метиленовых групп в развязке) показано, что с удлинением развязки от $n = 3$ до $n = 11$ время релаксации в области γ_1 -процесса падает на три порядка [12, 14]. При этом наблюдается максимальное различие между температурными положениями $\lg \delta_{\max}$ для β - и γ_1 -процессов. При $n = 3$ оба процесса сливаются в единый $\beta\gamma_1$ -процесс, при $n = 5$ имеет место минимальное разнесение этих процессов по температурной шкале. Не удивительно, что для исследуемых в данной работе полиметакрилатов с $n = 5$ времена релаксации β - и γ_1 -процессов различаются незначительно.

Зависимость $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ в области γ_1 -процесса для ПМ-1, ПМ-2 и ПМ-6 отвечает прямой 2 на рис. 2, для которой E_a и f_0 составляют 50 кДж/моль и 10^{14} Гц соответственно. Это означает, что удлинение концевой группы мезогена не влияет на подвижность развязки.

Молекулярным источником появления β -процесса в гребнеобразных ЖК-полимерах является вращательная подвижность мезогенной группы относительно ее длинной оси, а вклад в диэлектрическую дисперсию определяется перпендикулярной компонентой дипольного момента мезогена μ_{\perp} . Исходя из химического строения серии ПМ- m , можно полагать, что основной вклад в μ_{\perp} мезогена дает сложноэфирная группа между фенильными кольцами мезогена.

Для ПМ-5-азо и ПМ-5-CN величина $\mu_{\perp} = 0$, поскольку цианогруппы имеют только параллельную составляющую дипольного момента, а дипольный момент азо-группы в транс-поло-

жении равен нулю. Несмотря на это, зависимости $\lg \delta = \phi(T)$ для ПМ-5-азо (рис. 1, кривая 4) и для ПМ-5-CN (рис. 1, кривая 5) свидетельствуют о наличии β -релаксации, хотя и меньшей интенсивности по сравнению с ПМ- m . Это означает, что для ПМ-5-азо и ПМ-5-CN кинетическая единица, ответственная за появление β -процесса, включает и полярную простую эфирную группу, примыкающую к мезогену и имеющую перпендикулярную компоненту дипольного момента. Учитывая общность молекулярного механизма β -процесса для гребнеобразных ЖК-полимеров, можно полагать, что и для серии ПМ- m , сложноэфирная группа, примыкающая к мезогену, также дает вклад в β -процесс.

Что касается молекулярного источника γ_1 -процесса, то он, как было отмечено выше, обусловлен подвижностью метиленовой развязки. Поскольку метиленовые развязки неполярны, кинетическая единица, ответственная за появление этой области диэлектрической дисперсии, должна включать и примыкающую к мезогену

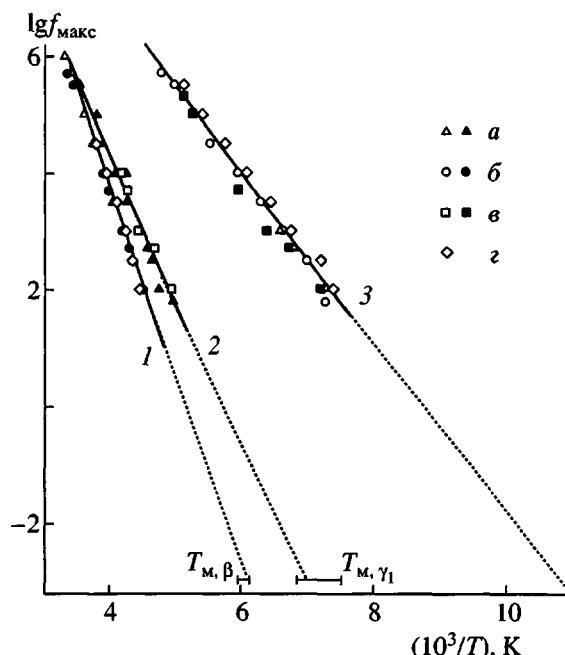


Рис. 2. Зависимости $\lg f_{\max}$ от обратной температуры в области β - (1), γ_1 - (2) и γ_2 -процессов (3) для ПМ-1 (а), ПМ-2 (б), ПМ-6 (в) и ПА-5-4- m (г). Штриховые прямые – линейная экстраполяция зависимостей 1–3 к эквивалентной частоте ($\lg f_e = -3$). При $f_{\max} = f_e$ показаны температурные интервалы $T_{m, \beta}$ и T_{m, γ_1} , полученные из зависимостей $I = \phi(T)$.

полярную группу: сложноэфирную для серии ПМ-*m* или простую эфирную для полимеров ПА-5-azo, ПМ-5-azo, ПА-5-CN или ПМ-5-CN. Отметим, что сложноэфирные группы, примыкающие к основной цепи, вклада в γ_1 -процесс не дают. Они начинают движение при более высоких температурах, в результате чего появляется область диэлектрической дисперсии – β_1 -процесс. Его особенности обсуждены в работе [16].

Возможность разделения β - и γ_1 -процессов определяется не только длиной развязки, но также и соотношением их амплитуд диэлектрического поглощения. Так, для ПМ-5-azo (рис. 1, кривая 4), для которого интенсивности диэлектрического поглощения в области β - и γ_1 -процессов близки (хотя и невелики), температурно-частотные координаты обоих процессов надежно определяются во всем интервале частот.

Разнесение β - и γ_1 -процессов по температурной шкале, т.е. разница между их временами релаксации, зависит также от строения основной цепи макромолекулы. В работе [14] на примере гомологических рядов ПА-*n*-azo и ПМ-*n*-azo показано, что при одинаковых *n* времена релаксации γ_1 -процесса меньше для полиметакрилатного ряда. Аналогичная ситуация имеет место и при сопоставлении полимеров ПА-5-CN (рис. 1, кривая 6) и ПМ-5-CN (рис. 1, кривая 5), поскольку для последнего γ_1 -процесс наблюдается при более низких температурах.

Как видно из рис. 1, при температурах около -120°C для серии ПМ-*m* (кривые 1–3) и полимера ПА-5-4*m* (кривая 7) регистрируется самый низкотемпературный γ_2 -процесс. Появление такой области релаксации обусловлено молекулярной подвижностью метиленовой последовательности на конце мезогена, который включает простую эфирную группу. Переориентация последней делает рассматриваемое движение диэлектрически активным.

В ряду ПМ-*m* изменяющийся элемент – только длина концевой группы, поэтому наиболее интересным с точки зрения молекулярной динамики является рассмотрение именно γ_2 -процесса. Как показывают кривые 1–3 на рис. 1, интенсивность и “разрешимость” γ_2 -процесса возрастает с длиной концевой группы. Зависимости $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ для ПМ-1, ПМ-2 и ПМ-6 описываются прямой 3 на рис. 2, для которой значения E_a и f_0 со-

ставляют 29 кДж/моль и 10^{12} Гц соответственно. Это означает, что удлинение концевой мезогенной группы не изменяет время релаксации γ_2 -процесса. Можно полагать, что кинетическая единица, ответственная за появление γ_2 -процесса, содержит простую эфирную связь и не более одной-двух концевых метиленовых групп. В противном случае удлинение концевой группы должно было бы увеличивать время релаксации.

Сопоставление зависимости $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ для полиакрилатного полимера ПА-5-4*m* с таковыми для ПМ-*m* показывает, что она также близка к прямой 3 на рис. 2. Это означает, что строение основной цепи не влияет на параметры γ_2 -процесса, и концевая группа движется независимо от хребта макромолекулы.

Исследование диэлектрического поведения при низких температурах для трех полимеров ПМ-1, ПМ-2 и ПМ-6 позволило сделать вывод о независимости кинетических параметров локальных процессов от длины концевой группы. Можно полагать, что аналогичный вывод будет справедлив для всей серии ПМ-1–ПМ-6.

Метод термостимулированных токов деполяризации

Для гребнеобразных ЖК-полимеров β - и γ_1 -процессы не всегда разделяются по температурной или (тем более) по частотной шкале, при этом наблюдается один несимметричный $\beta\gamma_1$ -процесс. В ряде случаев инструментом, позволяющим разделить эти процессы по температурной шкале, является метод термостимулированных токов деполяризации. Действительно, вид зависимостей $I = \phi(T)$ для ПМ-1, ПМ-4, ПМ-5 и ПМ-6 свидетельствует о том, что при низких температурах существуют две области максимума тока деполяризации I_m при температурах T_m (рис. 3). Для первого по температурной шкале процесса T_m лежит в пределах $-105\ldots-110^{\circ}\text{C}$. Для второго процесса температура T_m близка к -140°C (только для ПМ-1 величина $T_m = -130^{\circ}\text{C}$). Эти интервалы температур при эквивалентной частоте 10^{-3} Гц нанесены на график зависимости $\lg f_{\max} = \phi(1/T)$ на рис. 2. Там же проведена линейная экстраполяция зависимостей 1–3, отвечающих температурно-частотным координатам β - $, \gamma_1$ - и γ_2 -процессов, к значению $\lg f_{\max} = -3$. Видно, что температурное по-

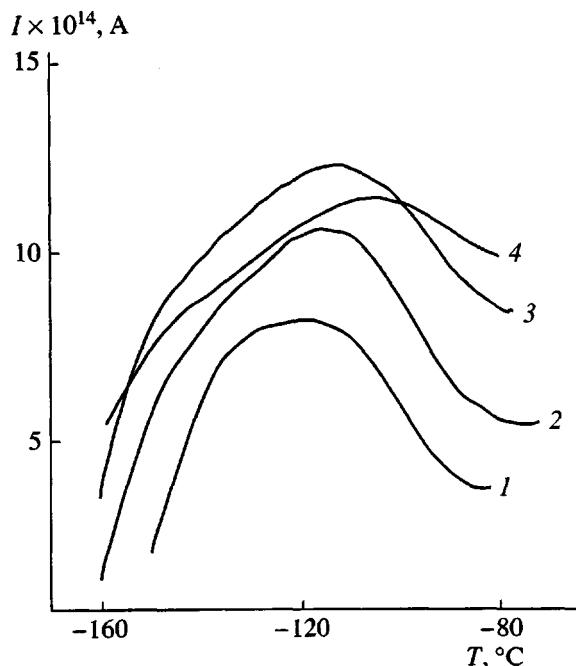


Рис. 3. Температурные зависимости тока деполяризации для ПМ-1 (1), ПМ-4 (2), ПМ-5 (3) и ПМ-6 (4).

ложение областей максимума на кривой тока деполяризации удовлетворительно коррелирует с диэлектрическими данными для β - и γ_1 -процессов. Это означает, что области максимума тока деполяризации отвечают β - и γ_1 -процессам. Экстраполяция прямой 3 к $\lg f_{\max} = -3$ дает температуру -178°C , которая лежит за пределами области изменения T на рис. 3.

В эксперименте с температурными "окнами" получены серии элементарных кривых для каждого полимера в ряду ПМ- m . Метод термостимулированных токов деполяризации позволяет разложить широкий максимум на кривой $I = \phi(T)$ на ряд элементарных компонент с одним временем релаксации. Интервал температур поляризации составлял $-160\ldots-80^{\circ}\text{C}$, т.е. охватывал область β - и γ_1 -процессов. В качестве примера на рис. 4 приведена серия элементарных кривых для ПМ-2. Время релаксации, соответствующее элементарной кривой, может быть вычислено по формуле [17]

$$\tau^{-1}(T) = \frac{rJ(T)}{\int_{T_0}^T J(T)dT} \quad (2)$$

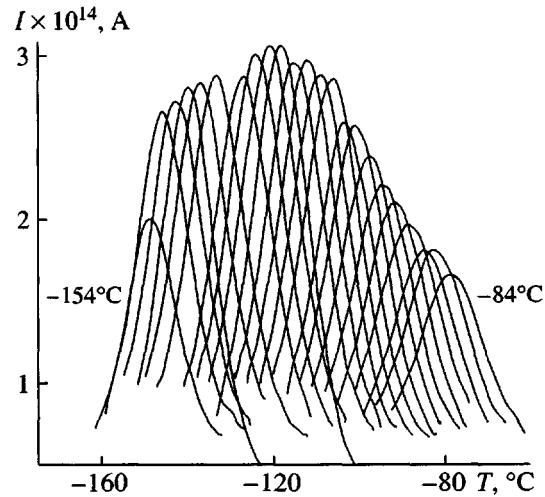


Рис. 4. Серия элементарных кривых для ПМ-2, полученных в эксперименте с температурными "окнами". $T_n = -153\ldots-84^{\circ}\text{C}$, разница между последовательными компонентами 3°C .

Интегрирование элементарных кривых на рис. 4 дает температурные зависимости времени релаксации $\lg \tau = \phi(1/T)$ для каждой температуры поляризации (рис. 5). В случае одного времени релаксации, температурная зависимость τ подчиняется уравнению Аррениуса

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

или Эйринга

$$\tau(T) = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (4)$$

Здесь свободная энергия Гиббса

$$\Delta G = \Delta H - T_m \Delta S, \quad (5)$$

где ΔH – энタルпия активации, ΔS – энтропия активации. Согласно уравнениям (3) и (4), для каждой элементарной кривой, полученной для ряда полиметакрилатов ПМ-1–ПМ-6, были определены активационные параметры E_a , τ_0 , ΔG , ΔH и ΔS .

Для большого числа полимеров, включая и гребнеобразные ЖК-полимеры, было показано, что в широком интервале температур существует линейная зависимость между температурой максимума на элементарной кривой тока деполяризации и свободной энергией Гиббса:

$$\Delta G = aT_m, \quad (6)$$

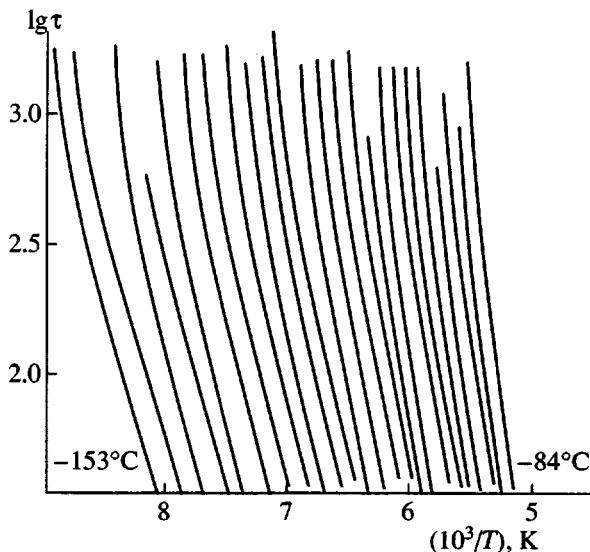


Рис. 5. Зависимости $\lg t$ от $1/T$, полученные интегрированием элементарных кривых на рис. 4.

где $a = 280$ Дж/К моль [18, 19]. Для серии ПМ- m зависимости $\Delta G = \phi(T_m)$ также являются линейными и имеют наклон a (рис. 6, прямая 1).

В исследуемом интервале температур зависимости $\Delta H = \phi(T_m)$ для ПМ- m (рис. 6) можно аппроксимировать двумя прямыми с изломом при $-125\ldots-115^\circ\text{C}$. На низкотемпературном участке от -160 до -120°C величина ΔH возрастает от 30 до 38 кДж/моль. На втором участке зависимость имеет существенно больший наклон и ΔH изменяется от 42 при -110°C до $63\ldots75$ кДж/моль при -80°C . Учитывая тот факт, что температурный интервал на рис. 6 охватывает область β - и γ_1 -процессов, и принимая во внимание энергию активации, полученные диэлектрическим методом, можно полагать, что низкотемпературный участок зависимости $\Delta H = \phi(T_m)$ отвечает γ_1 -процессу, а второй участок этой зависимости – β -процессу. В точке излома происходит переход от движения развязки к движению мезогенной группы вокруг длинной оси. Отметим, что зависимость $E_a = \phi(T_m)$, совпадает с зависимостью $\Delta H = \phi(T_m)$ и поэтому не приводится.

Как видно из рис. 6, в области γ_1 -процесса значения ΔH для серии ПМ- m очень близки (прямая 2). В области β -процесса зависимости $\Delta H = \phi(T_m)$ для разных полиметакрилатов расходятся: лежат между прямыми 2' и 2''. Хотя отличия в энергиях активации невелики (не более 12 кДж/моль),

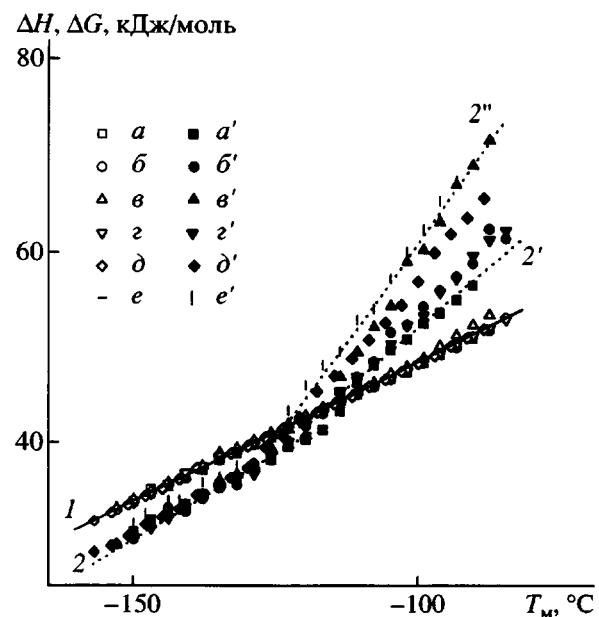


Рис. 6. Зависимости свободной энергии Гиббса ΔG ($a\text{--}e$) и энталпии активации ΔH ($a'\text{--}e'$) от температуры максимума элементарной кривой тока деполяризации T_m в области β - и γ_1 -процессов для ПМ-1 (a, a'), ПМ-2 (b, b'), ПМ-3 (c, c'), ПМ-4 (d, d'), ПМ-5 (e, e') и ПМ-6 (e, e'). Сплошная линия 1 имеет наклон a . Штриховые линии 2, 2' и 2'' – аппроксимация зависимости $\Delta H(T_m)$. Пояснения в тексте.

можно говорить о тенденции к увеличению энталпии (и энергии) активации β -процесса с удлинением концевой группы мезогена.

Зависимости $\lg \tau_0 = \phi(T_m)$ также претерпевают излом вблизи -120°C (рис. 7). При этом для серии ПМ- m в области низкотемпературного участка характерны очень близкие значения $\lg \tau_0$ ($-11\ldots-12$). На втором участке значения $\lg \tau_0$ падают с ростом T_m и при -80°C для различных ПМ- m лежат в пределах от -14.5 до -18 .

Из уравнений (5) и (6) следует, что энталпия и энтропия активации взаимосвязаны:

$$\Delta S = \Delta H/T_m - a, \quad (7)$$

поэтому зависимости $\Delta S = \phi(T_m)$ аналогичны по виду зависимостям $\Delta H = \phi(T_m)$, представленным на рис. 6. На рис. 7 в качестве примера приведена только одна зависимость $\Delta S = \phi(T_m)$ для ПМ-5.

Таким образом, исследование серии ЖК-полиметакрилатов ПМ- m методами диэлектрической

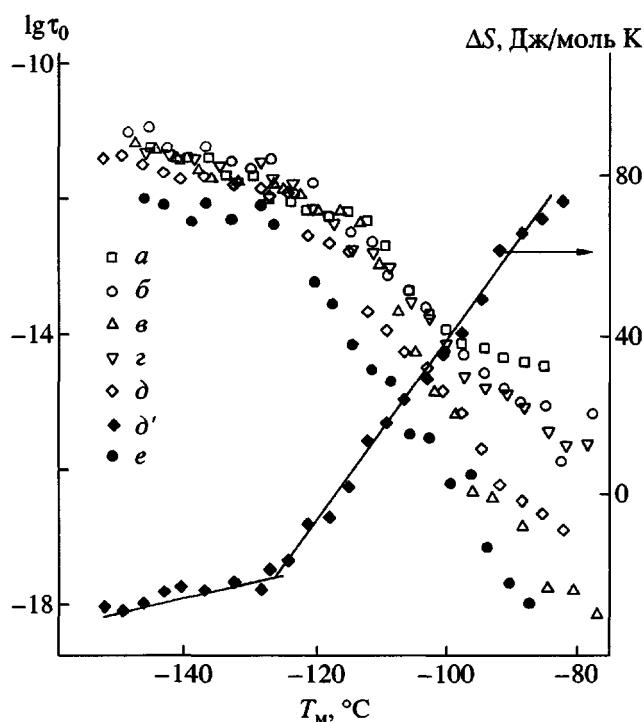


Рис. 7. Зависимости предэкспоненциального множителя t_0 (а–е) и ΔS (д') от температуры максимума элементарной кривой тока деполяризации T_m в области β - и γ_1 -процессов для ПМ-1 (а), ПМ-2 (б), ПМ-3 (в), ПМ-4 (з), ПМ-5 (д, д') и ПМ-6 (е).

спектроскопии и термостимулированными токами деполяризации позволяет сделать заключение о молекулярном движении и динамических корреляциях в длинноцепных боковых радикалах, содержащих развязку из пяти метиленовых групп, мезоген и концевые соосно присоединенные цепочки $-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$. Кроме того, оно дает возможность определить границы кинетических единиц, ответственных за появление локальных β , γ_1 - и γ_2 -процессов. В случае γ_2 -процесса в состав соответствующей кинетической единицы входит атом кислорода и одна-две метиленовые группы. Кинетические параметры наблюдаемых процессов (E_a и τ) не зависят от длины концевой группы, которая движется независимо от основной цепи макромолекулы. Совместное применение методов диэлектрической спектроскопии и термостимулированных токов деполяризации выявляет общую картину молекулярного движения боковых цепей и обеспечивает детальное изучение локальных процессов с малыми временами релаксации.

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, DC: Am. Chem. Soc., 1997.
3. Attard G.S., Williams G., Gray G.W., Lacey D., Gemmei P.A. // Polymer. 1986. V. 27. № 1. P. 185.
4. Araki K. // Polym. J. 1990. V. 22. № 6. P. 540.
5. Pramoto H., Bormuth F.G., Haase W. // Makromol. Chem. 1987. B. 187. № 11. P. 2453.
6. Nikonorova N.A., Borisova T.I., Barmatov E.B., Pissis P., Calleja R.-D. // Polymer. 2002. V. 43. № 10. P. 2229.
7. Parneix J.P., Njeumo R., Legrand C., Le Barny P., Dubois J.C. // Liq. Cryst. 1982. V. 3. № 2. P. 509.
8. Zentel R., Strobl G.R., Ringsdorf H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 960.
9. Van Turnhout J. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. Amsterdam: Elsevier, 1975.
10. Boersma A., Van Turnhout J., Wubbenhorst M. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 21. P. 7453.
11. Тао Юнцзе. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1999.
12. Borisova T.I., Nikonorova N.A. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 10. P. 2147.
13. Nikonorova N.A., Borisova T.I., Shibaev V.P., Barmatov E.B., Georgouassis G., Pissis P. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 8. P. 1313.
14. Nikonorova N.A., Borisova T.I., Stakhanov A.I., Shibaev V.P. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 331. P. 59.
15. Gedde U.W., Lui F., Hellermark C., Hult A., Sahlem F., Boyd R.H. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1996. V. 33. № 10. P. 1555.
16. Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Барматов Е.Б., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 237.
17. Bucci C., Fieschi R., Guidi G. // Phys. Rev. 1966. V. 148. P. 816.
18. Ramos J.J.M., Mano J.F., Lacey D., Sauer B.B. // Polymer. 1997. V. 38. № 5. P. 1081.
19. Sauer B.B., Ramos J.J.M. // Polymer. 1997. V. 38. № 16. P. 4065.

Local Dynamics of Side Chains with a Complex Structure in Comb-Shaped Liquid-Crystalline Poly(methacrylates)

N. A. Nikonorova*, T. I. Borisova*, E. B. Barmatov, and R.-D. Calleja*****

**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, 119992 Russia*

****Department of Applied Thermodynamics ETSII, Polytechnic University of Valencia,
46006, Valencia, Spain*

Abstract—For a series of comb-shaped LC poly(methacrylates) with different lengths of a methylene sequence located at the mesogen tail, local molecular mobility modes were studied. Based on dielectric spectroscopy measurements, three regions of dipole polarization relaxation, namely, γ_1 , γ_2 , and β processes, related to the local mobility of side chains were discovered. The kinetic parameters of these processes were shown to be virtually independent of the structure of the mesogen tail. Using the method of thermally stimulated discharge currents (the thermal windowing technique), it was inferred that a transition from the γ_1 to β process takes place in the range from -115 to -125°C . In the region of the γ_1 process, the activation processes vary slightly with temperature and are insensitive to the length of the mesogen tail. In the β -process region, the temperature dependences of activation parameters feature a marked slope, with the enthalpy (and energy) of activation showing a tendency toward increase with the increasing m . The data obtained by different methods are consistent and supplement each other.