

## Диэлектрические свойства жидкокристаллического азометинового полимера с боковой алкилзамещенной цепью

© Д.С. Ковалев<sup>1</sup>, С.В. Костромин<sup>1</sup>, V. Musteața<sup>2</sup>, V. Cozan<sup>2</sup>, С.В. Бронников<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, Romanian Academy, Iași, Romania

E-mail: DiKov11@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 12 февраля 2015 г.)

Для жидкокристаллического азометинового полимера с боковой цепью методом диэлектрической спектроскопии исследованы релаксационные процессы в широких диапазонах температур и частот. Обнаружены два низкотемпературных релаксационных процесса ( $\beta_1$  и  $\beta_2$ ), обусловленные малоамплитудным некооперативным движением кинетических единиц в боковых группах, и высокотемпературный  $\alpha$ -процесс, обусловленный крупномасштабным кооперативным движением кинетических единиц в основной цепи полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00033).

### 1. Введение

Диэлектрическая спектроскопия является эффективным методом изучения структуры, динамических и релаксационных процессов в полимерах [1,2]. При этом диэлектрические характеристики являются важными техническими характеристиками материала. Расшифровка диэлектрических спектров позволяет идентифицировать релаксационные процессы и оценить подвижность кинетических единиц, содержащих полярные группы.

Жидкие кристаллы (ЖК) являются нелинейными оптическими материалами, привлекающими большое внимание исследователей. Использование нематических ЖК, заключенных между прозрачными электродами — основа технологии производства пространственных световых модуляторов, широко используемых в адаптивной оптике и системах обработки сигналов и изображений. В последние годы методом диэлектрической спектроскопии изучаются эффекты, связанные с переориентацией оси директора ЖК — явления, имеющие перспективу использования в голографических системах хранения информации [3]. Диэлектрическая проницаемость является важнейшим параметром для ЖК, поскольку отражает взаимосвязь между дипольным моментом и молекулярной полярностью.

Полиазометины представляют собой  $\pi$ -сопряженные полимерные материалы, обладающие хорошими механическими свойствами, высокой хемостойкостью и термической стабильностью и проявляющие жидкокристаллические свойства. Они уже используются в оптоэлектронике и нелинейной оптике [4,5].

Целью настоящей работы является изучение жидкокристаллического азометинового полимера с боковой цепью методом диэлектрической спектроскопии. Жидкокристаллические полимеры с боковой цепью (ЖКБЦ) представляют собой особую группу материалов, сочетающих механические и реологические свойства полимеров с анизотропными свойствами ЖК. Обладая

значительным дипольным моментом в боковой цепи, они являются привлекательным объектом для исследования методом диэлектрической спектроскопии.

### 2. Объект и метод исследования

Химическое строение исследованного в настоящей работе полимера представлено на рис. 1.

Диэлектрические измерения проводились в широких диапазонах температур ( $-100$ – $170^\circ\text{C}$ ) и частот ( $1\text{ Hz}$ – $1\text{ MHz}$ ) с использованием диэлектрического спектрометра Novocontrol (Novocontrol Technologies, Германия). Измерения выполнялись в атмосфере азота при амплитуде приложенного напряжения  $1\text{ V}$ . Измерительные ячейки изготовлялись из двух круглых полированных латунных пластин. На одну из пластин диаметром  $30\text{ mm}$  помещали навеску полимера ( $50\text{ mg}$ ) и нагревали на нагревательном столике до температуры перехода полимера в изотропное состояние ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ). Затем аккуратно накрывали расплавленный полимер второй пластиной диаметром  $20\text{ mm}$ , также предварительно прогретой, и прижимали для распределения полимера по всей площади ячейки. Для обеспечения равномерности слоя полимера между пластинами использовались спейсеры толщиной  $80\text{ }\mu\text{m}$ . Затем готовые ячейки с полимером медленно охлаждались до комнатной температуры.

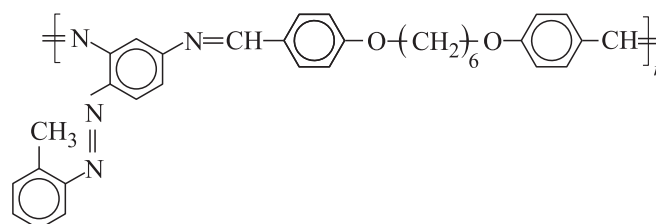


Рис. 1. Химическое строение исследованного полимера.

Обработка полученных спектров проводилась с использованием пакета компьютерных программ WinFIT, включающих приближение Гавриляка–Негами [6] для дипольной релаксации и экспоненциальное приближение для электропроводности.

### 3. Результаты и обсуждение

Важнейшая характеристика диэлектрических свойств материала — диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_*$  — является комплексной величиной и выражается как

$$\epsilon_* = \epsilon' - i\epsilon'' \tag{1}$$

где  $\epsilon'$  — действительная компонента диэлектрической проницаемости, характеризующая энергию, запасаемую материалом при поляризации, а  $\epsilon''$  — ее мнимая часть,

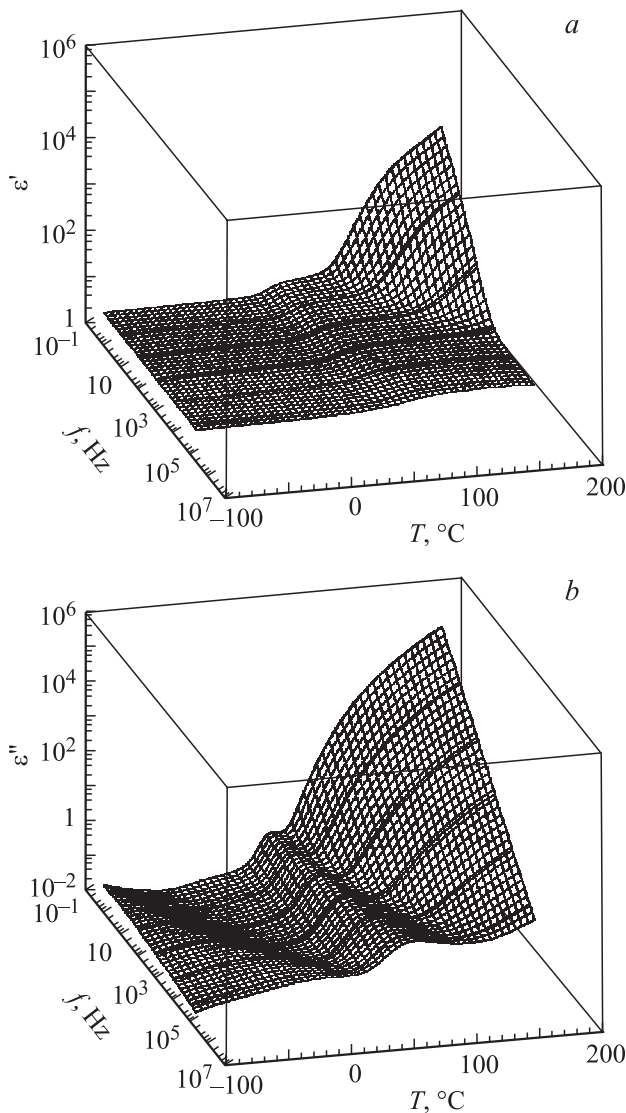


Рис. 2. Действительная (а) и мнимая (б) компоненты диэлектрической проницаемости исследованного полимера в зависимости от температуры и частоты.

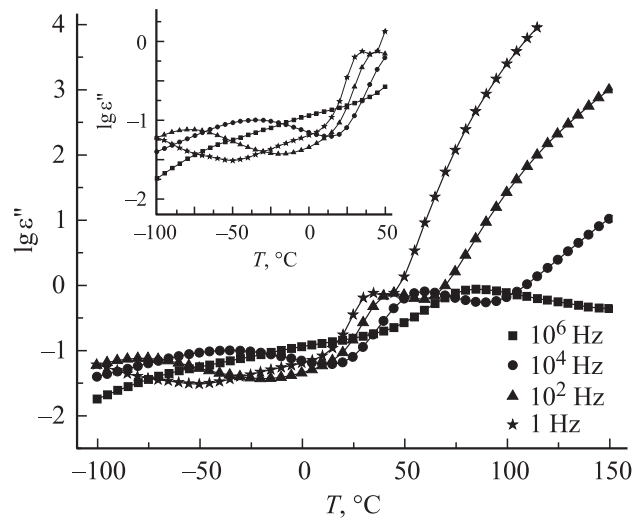


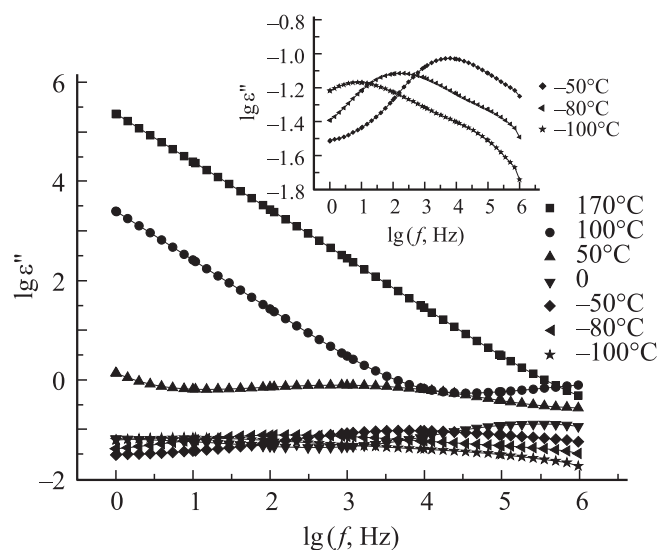
Рис. 3. Температурные зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости исследованного полимера при фиксированных частотах.

характеризующая энергию, расходуемую на молекулярное движение, т.е. диссипацию энергии электрического поля [1,2].

На рис. 2 приведены действительная и мнимая компоненты диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры и частоты, позволяющие обнаружить релаксационные процессы в исследуемом полимере. Для их детального анализа далее будем рассматривать отдельно температурные и частотные зависимости лишь мнимой компоненты диэлектрической константы.

На рис. 3 показано изменение мнимой части диэлектрической постоянной с ростом температуры, где релаксационные процессы проявляются в виде пиков. В области низких температур (см. вставку) обнаруживаются два вида  $\beta$ -релаксаторов:  $\beta_2$  — в виде слабого пика,  $\beta_1$  — в виде плеча, а в области высоких температур обнаруживаются  $\alpha$ -релаксаторы, наблюдаемые в виде интенсивного пика. Например, для частоты  $f = 1$  Hz пики проявляются при  $-100, -20,$  и  $30^\circ\text{C}$  соответственно. При дальнейшем повышении температуры значения  $\epsilon''$  резко увеличиваются вследствие возрастания проводимости полимера. При повышении частоты пики релаксационных процессов смещаются в область высоких температур, а их интенсивности уменьшаются.

Такое поведение  $\epsilon''$  с ростом температуры можно объяснить следующим образом. При низких температурах энергия термических флуктуаций, поглощаемая диполями, очень мала. По этой причине лишь ограниченное число диполей способно совершать вращательные движения в пределах малых углов. С повышением температуры диполи получают достаточно тепловой энергии для ориентации в направлении приложенного электрического поля. Боковые группы макромолекул с боковыми цепями, как известно, очень чувствительны к изменениям температуры. Поэтому низкотемператур-



**Рис. 4.** Частотные зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости исследованного полимера при фиксированных температурах.

ная β-релаксация обычно ассоциируется с движением боковых групп или их фрагментов. В области высоких температур сегменты основной цепи макромолекулы имеют достаточное количество тепловой энергии для совершения кооперативного вращательного движения. Этот вид релаксационных процессов известен как α-релаксация.

Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости исследуемого полимера при фиксированных температурах представлены на рис. 4, из которого видно, что при увеличении температуры пики зависимостей ε''(f) сдвигаются в сторону больших частот. При высоких температурах зависимость ε''(f), построенная в логарифмических координатах, становится линейной вследствие увеличения проводимости полимера.

Компоненты диэлектрической проницаемости как функции температуры и частоты могут дать информацию о природе релаксаторов, их временах релаксации и энергиях активации.

Обработка изотермических релаксационных спектров, представленных на рис. 4, выполнялась в соответствии с формализмом Гавриляка–Негами (ГН)

$$\epsilon_* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_u + \frac{\epsilon_r - \epsilon_u}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^a)^b}, \quad (2)$$

где ε<sub>r</sub> и ε<sub>u</sub> — релаксированное (ω → 0) и нерелаксированное (ω → ∞) значения диэлектрической проницаемости для каждого типа релаксаторов, ω = 2πf — круговая частота, f — частота, τ<sub>HN</sub> — время релаксации ГН для каждого процесса, a и b — параметры уширения и сдвига спектра соответственно [6]. Время релаксации τ<sub>max</sub>, соответствующее максимуму пика релаксационного процесса, можно определить исходя из

значений τ<sub>HN</sub> при каждой температуре

$$\tau_{max} = \tau_{HN} \left( \frac{\sin\left(\frac{\pi ab}{1+2b}\right)}{\sin\left(\frac{\pi ab}{2+2b}\right)} \right)^{1/a} \quad (3)$$

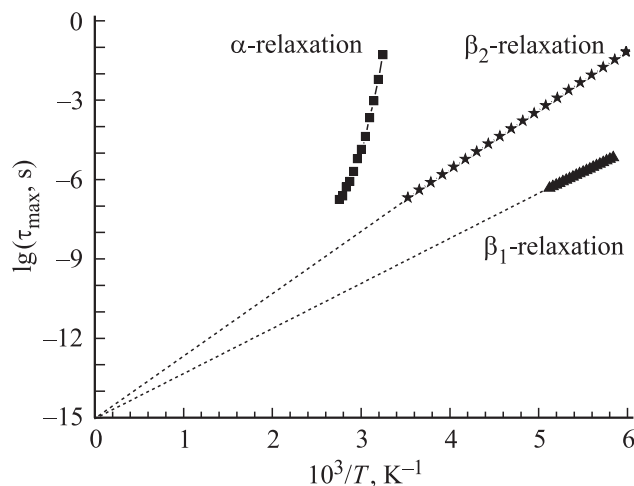
Для перекрывающихся релаксационных переходов зависимости ε''(f), приведенные на рис. 4, были представлены в виде суммы двух функций ГН, а для учета вклада проводимости при низких частотах был введен экспоненциальный терм kω<sup>-1</sup>, где k — постоянная.

Для β-релаксационных процессов τ<sub>max</sub> описываются уравнением Аррениуса

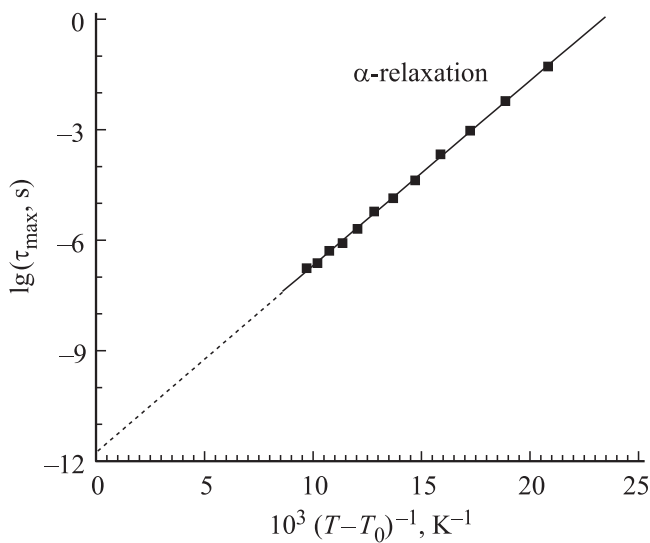
$$\tau_{max}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4)$$

где E<sub>a</sub> — энергия активации процесса, R — универсальная газовая постоянная, а τ<sub>0</sub> — предэкспоненциальный фактор. Экспериментальные зависимости, построенные в координатах lg τ<sub>max</sub> - 1/T (рис. 5), позволили определить параметры уравнения (4) для β-процесса (E<sub>a</sub> = 31 kJ/mol, τ<sub>0</sub> = 2.7 · 10<sup>-15</sup> s) и β<sub>2</sub>-процесса (E<sub>a</sub> = 43 kJ/mol, τ<sub>0</sub> = 2.6 · 10<sup>-15</sup> s). Можно предположить, что β<sub>1</sub>- и β<sub>2</sub>-процессы имеют общую природу, так как в аррениусовских координатах они имеют общий полюс (τ<sub>0</sub>).

Для интерпретации полученных результатов и отнесения низкотемпературных релаксаторов к определенным видам молекулярного движения обратимся к литературным данным, полученным, в том числе, с использованием метода термостимулированных разрядных токов (ТСРТ) [7,8]. Низкие характеристические частоты ТСРТ (порядка 5 · 10<sup>-3</sup> Hz) позволяют разделить процессы, перекрывающиеся при использовании других методов (в частности, диэлектрической спектроскопии). В спектрах ТСРТ для ЖКБЦ были обнаружены β<sub>1</sub>- и β<sub>2</sub>-релаксаторы при температурах -100 и -140°C соответственно [7].



**Рис. 5.** Графическое представление релаксационных переходов в аррениусовских координатах.



**Рис. 6.** Графическое представление  $\alpha$ -релаксации в координатах ФФТ.

Для полимерных систем  $\beta$ -релаксацию обычно связывают с вращательными или колебательными движениями в боковых группах [7–10]. Так, в работе [9] в диэлектрических спектрах ЖКБЦ были выявлены и приписаны к вращательным движениям кинетических единиц в боковых группах два типа релаксаторов:  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . Обнаружено, что их энергии активации изменяются в пределах 43–59 и 24–40 кДж/моль соответственно в зависимости от химического строения ЖКБЦ [9]. В аррениусовских координатах они имеют общий полюс  $\tau_0$ . Это позволило отнести их соответственно к ротационным и торсионным колебаниям кинетических единиц в боковых группах. Бимодальный характер  $\beta$ -релаксации также подтверждается методом динамического моделирования [11].

$\alpha$ -релаксационный процесс не может быть описан уравнением Аррениуса, поскольку в аррениусовских координатах (рис. 5) он нелинеен. Для него справедливо уравнение Фогеля–Фулчера–Таммана (ФФТ)

$$\tau_{\max}(T) = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (5)$$

где  $T_0$  — „идеальная“ температура стеклования или температура Фогеля,  $A$  — предельное высокотемпературное время релаксации,  $B$  — энергетический параметр.

В координатах ФФТ (рис. 6) процесс  $\alpha$ -релаксации линеаризуется, что позволяет оценить параметры уравнения (5):  $A = 1.8 \cdot 10^{-11}$  с,  $B = 1150$  К,  $T_0 = 256$  К. Полученные значения типичны для ЖКБЦ [8].  $\alpha$ -релаксацию общепринято связывать с крупномасштабным кооперативным движением сегментов основной цепи макромолекулы [7–9].

## 4. Заключение

Методом диэлектрической спектроскопии исследован полиазометин с боковым алкилзамещенным фрагментом в широких диапазонах температур (от  $-100$  до  $170^\circ\text{C}$ ) и частот (от 1 Нз до 1 МГц). Результаты исследований выявили два релаксационных процесса в области низких температур ( $\beta_1$  и  $\beta_2$ ), соответствующие ротационным и торсионным колебаниям кинетических единиц в боковых группах полимера, и релаксационный  $\alpha$ -процесс в области высоких температур, обусловленный кооперативным крупномасштабным движением сегментов в основной цепи полимера. Первые два процесса описаны уравнением Аррениуса, а последний — уравнением ФФТ.

## Список литературы

- [1] Г.А. Лушейкин. Методы исследования электрических свойств полимеров. Химия, М. (1988). 160 с.
- [2] Э.Р. Блайт, Д. Блур. Электрические свойства полимеров. Физматлит, М. (2008). 378 с. [T. Blythe, D. Bloor. Electrical properties of polymers. Cambridge Univ. Press, Cambridge (2008). 496 p.]
- [3] M. Okutan, E. Köysal, S.E. San, E. Şentürk. J. Non-Cryst. Solids. **355**, 2674 (2009).
- [4] A. Iwan, D. Sek. Progr. Polym. Sci. **33**, 289 (2008).
- [5] M.A. Hussein, M.A. Abdel-Rahman, A.M. Asiri, K.A. Alamry, K.I. Aly. Design. Monomers Polym. **15**, 431 (2012).
- [6] S. Havriliak, S. Negami. Polymer. **8**, 161 (1967).
- [7] J.F. Mano, J.J. Moura Ramos. Termochim. Acta. **323**, 65 (1998).
- [8] N.A. Nikonorova, T.I. Borisova, E.B. Barmatov, D.A. Pebalk, R.-D. Calleja. Polymer **45**, 1555 (2004).
- [9] F.R. Colomer, J.M. Dueñas, J.L. Ribelles, J.M. Barrales-Rienda, J.M. Ojeda. Macromolecules **26**, 155 (1993).
- [10] M. Okutan, E. Şentürk. J. Non-Cryst. Solids **354**, 1526 (2008).
- [11] D. Rigby, R.J. Roe. Macromolecules **23**, 5312 (1990).