

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Август **2015**, том **57**, выпуск **8**

<http://www.ioffe.ru/journals/ftt/>



С.-Петербург
«НАУКА»

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Диэлектрические свойства жидкокристаллического азометинового полимера с боковой алкилзамещенной цепью

Д.С. Ковалев¹, С.В. Костромин¹, V. Musteața², V. Cozan², С.В. Бронников¹

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Petru 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 (β_1 и β_2), обусловленные малоамплитудным некооперативным движением кинетических единиц в боковых группах, и высокотемпературный α -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 поляризуемостью.

Полиазометины представляют собой π -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°C) и частот (1 Hz – 1 MHz) с использованием диэлектрического спектрометра Novocontrol (Novocontrol Technologies, Германия). Измерения выполнялись в атмосфере азота при амплитуде приложенного напряжения 1 V . Измерительные ячейки изготавливались из двух круглых полированных латунных пластин. На одну из пластин диаметром 30 mm помещали навеску полимера (50 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 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.

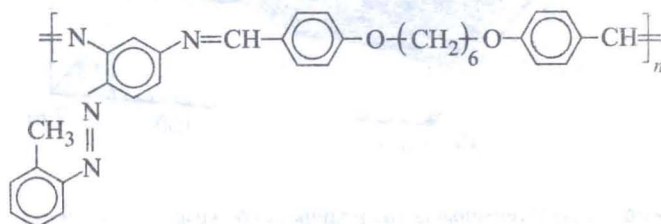


Рис. 1. Химическое строение исследованного полимера.

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 ϵ_* — является комплексной величиной и выражается как

$$\epsilon_* = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (1)$$

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

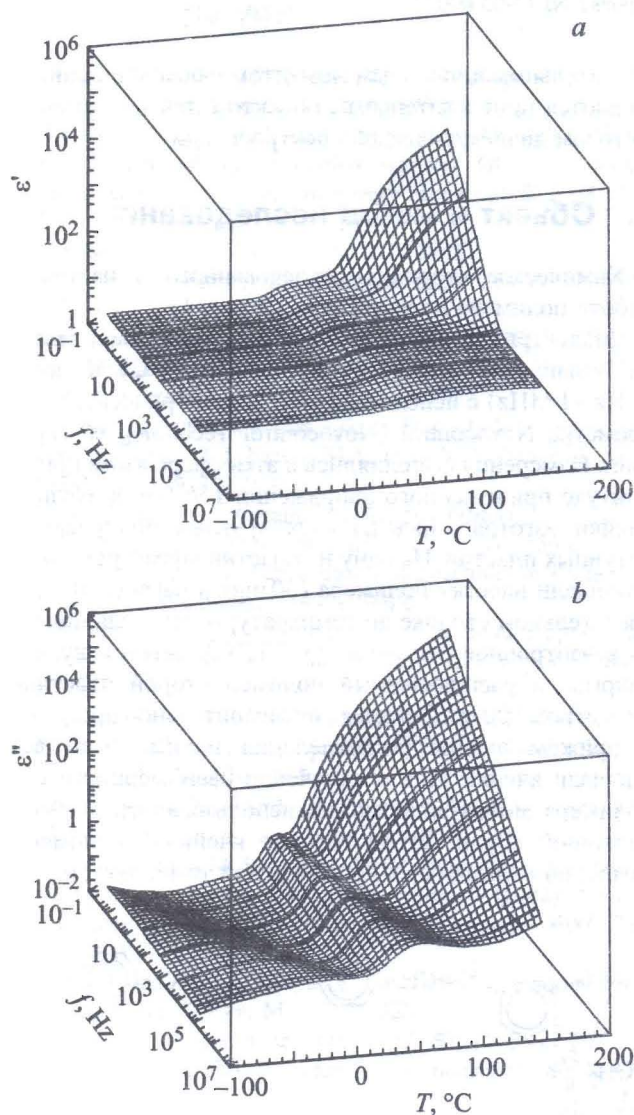


Рис. 2. Действительная (а) и мнимая (б) компоненты диэлектрической проницаемости исследованного полимера в зависимости от температуры и частоты.

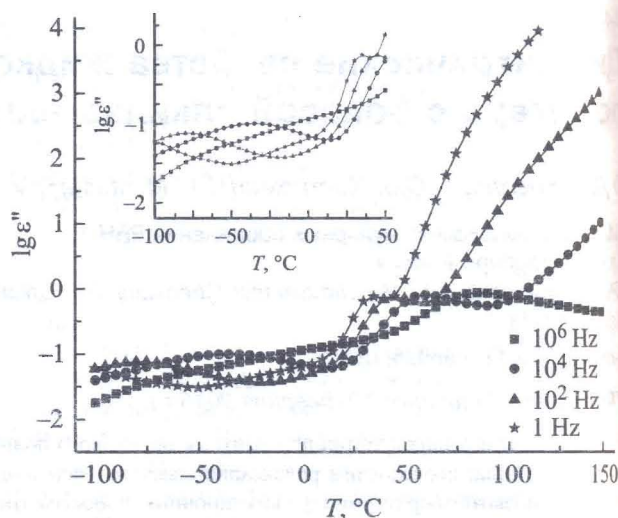


Рис. 3. Температурные зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости исследованного полимера при фиксированных частотах.

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 β -релаксаторов: β_2 — в виде слабого пика, β_1 — в виде плеча, а в области высоких температур обнаруживаются α -релаксаторы, наблюдаемые в виде интенсивного пика. Например, для частоты $f = 1$ Hz пики проявляются при -100 , -20 , и 30°C соответственно. При дальнейшем повышении температуры значения ϵ'' резко увеличиваются вследствие возрастания проводимости полимера. При повышении частоты пики релаксационных процессов смещаются в область высоких температур, а их интенсивности уменьшаются.

Такое поведение ϵ'' 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-

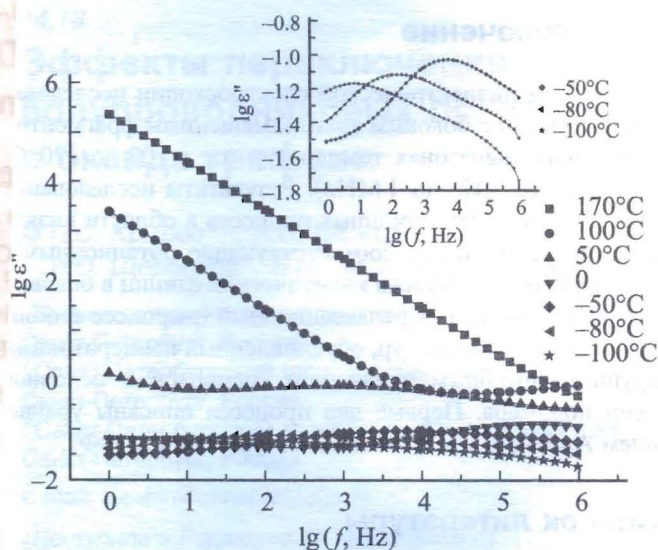


Рис. 4. Частотные зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости исследованного полимера при фиксированных температурах.

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 $\varepsilon''(f)$ сдвигаются в сторону больших частот. При высоких температурах зависимость $\varepsilon''(f)$, 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, представленная на рис. 4, выполнялась в соответствии с формализмом Гавриляка–Негами (ГН)

$$\varepsilon_* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_u + \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_u}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^a)^b}, \quad (2)$$

где ε_r и ε_u — релаксированное ($\omega \rightarrow 0$) и нерелаксированное ($\omega \rightarrow \infty$) значения диэлектрической проницаемости для каждого типа релаксаторов, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота, f — частота, τ_{HN} — время релаксации ГН для каждого процесса, a и b — параметры уширения и сдвига спектра соответственно [6]. Время релаксации τ_{max} , соответствующее максимуму пика релаксационного процесса, можно определить исходя из

значений τ_{HN} 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 $\varepsilon''(f)$, приведенные на рис. 4, были представлены в виде суммы двух функций ГН, а для учета вклада проводимости при низких частотах был введен экспоненциальный терм $k\omega^{-1}$, где k — постоянная.

Для β -релаксационных процессов τ_{max} описываются уравнением Аррениуса

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

где E_a — энергия активации процесса, R — универсальная газовая постоянная, а τ_0 — предэкспоненциальный фактор. Экспериментальные зависимости, построенные в координатах $\lg \tau_{max} - 1/T$ (рис. 5), позволили определить параметры уравнения (4) для β -процесса ($E_a = 31 \text{ kJ/mol}$, $\tau_0 = 2.7 \cdot 10^{-15} \text{ s}$) и β_2 -процесса ($E_a = 43 \text{ kJ/mol}$, $\tau_0 = 2.6 \cdot 10^{-15} \text{ s}$). Можно предположить, что β_1 - и β_2 -процессы имеют общую природу, так как в аррениусовских координатах они имеют общий полюс (τ_0).

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 $5 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$) позволяют разделить процессы, перекрывающиеся при использовании других методов (в частности, диэлектрической спектроскопии). В спектрах ТСРТ для ЖКБЦ были обнаружены β_1 - и β_2 -релаксаторы при температурах -100 и -140°C соответственно [7].

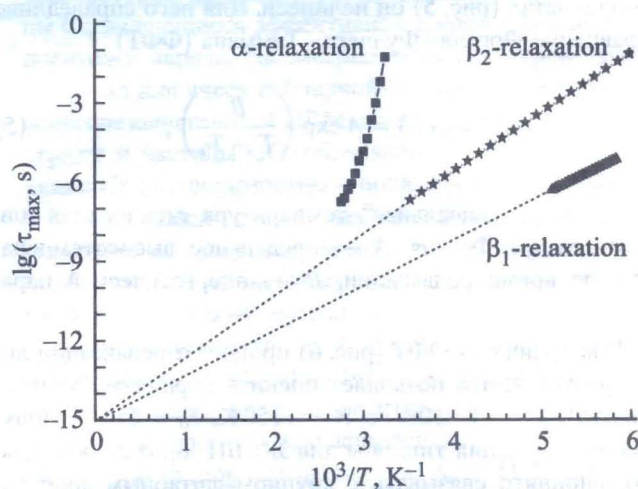


Рис. 5. Графическое представление релаксационных переходов в аррениусовских координатах.

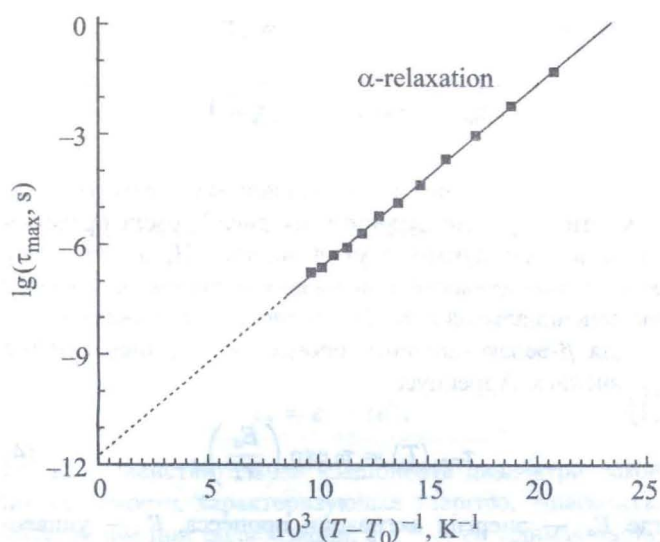


Рис. 6. Графическое представление α -релаксации в координатах ФФТ.

Для полимерных систем β -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: β_1 и β_2 . Обнаружено, что их энергии активации изменяются в пределах 43–59 и 24–40 кДж/мол соответственно в зависимости от химического строения ЖКБЦ [9]. В аррениусовских координатах они имеют общий полюс T_0 . Это позволило отнести их соответственно к ротационным и торсионным колебаниям кинетических единиц в боковых группах. Бимодальный характер β -релаксации также подтверждается методом динамического моделирования [11].

α -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 α -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]. α -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°C) и частот (от 1 Гц до 1 МГц). Результаты исследований выявили два релаксационных процесса в области низких температур (β_1 и β_2), соответствующие ротационным и торсионным колебаниям кинетических единиц в боковых группах полимера, и релаксационный α -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. Лущейкин. 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).