

УДК 541.64:537.3

А.Н.Погребная (4 курс, каф. ПФОТТ), Т.П.Степанова, к.ф-м.н., ст.н.с. ИВС РАН

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ И ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ABSTRACT: The molecular mobility of liquid crystalline (LC) 1,4-bis(phenylcarbonyloxy)chlorobenzene (PCC) is investigated by means of dielectric relaxation method. Frequency and concentration dependences of  $\text{tg}\delta$  for the solution of PCC in toluene are received. It is shown that four relaxation processes exist with characteristic times from 6 to 500 nanoseconds and corresponding molecular movements are suggested. Data received are to be used for molecular dynamics of polymer LCs with similar mesogenic fragments investigations.

Интерес к полимерным жидкокристаллическим (ЖК) системам обусловлен успехами в изучении и практическом применении низкомолекулярных ЖК в таких областях техники, как радиоэлектроника, голография, а также в медицине, химии и биологии. Сочетание в единой системе свойств полимерных материалов и низкомолекулярных ЖК может привести к значительному расширению областей практического применения ЖК соединений. Кроме того, изучение ЖК полимерных систем представляет и самостоятельный интерес, связанный с выяснением природы и специфики ЖК состояния макромолекулярных соединений, что имеет существенное значение для развития теории строения конденсированных сред и, в частности, структуры полимеров.

Поскольку как низкомолекулярные ЖК соединения, так и ЖК полимеры – полярные вещества, то наиболее ценную информацию можно получить диэлектрическим методом [1].

Целью данной работы является установление корреляций структура - свойство для низкомолекулярных ЖК, молекулы которых являются аналогами звеньев или мономерами высокомолекулярных соединений с ЖК свойствами. Изучаемые свойства - диэлектрические характеристики, отражающие молекулярную подвижность и способность к ориентации в электрических и магнитных полях.

Исследование макроскопических параметров, таких как диэлектрическая проницаемость и фактор диэлектрических потерь, позволяет определять важнейшие молекулярные характеристики - молекулярные дипольные моменты и времена релаксации. Исследование молекулярных свойств низкомолекулярных ЖК, являющихся аналогами мономерных единиц ЖК полимеров, позволяет реализовывать направленный синтез полимеров с заданной молекулярной архитектурой и мезогенностью (способностью к образованию ЖК фазы).

Первоначально был приготовлен раствор 1,4-бис(фенилкарбонилокси)хлорбензола (ФКХ) в толуоле с массовой концентрацией 7.5%. Полученный раствор помещали в измерительную ячейку и подключали с помощью шины к куметру VM560 [2]. Меняя частоту внешнего поля и подключая/отключая катушки индуктивности, находили емкости  $C_1, C_2$  и добротности контура  $Q_1, Q_2$  и по полученным результатам - тангенс угла диэлектрических потерь.

На рис. 1 представлена частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь вещества ФКХ в растворе в толуоле (концентрация 7.5%) Видно, что на данной зависимости фиксируются 4 области релаксации дипольной поляризации.

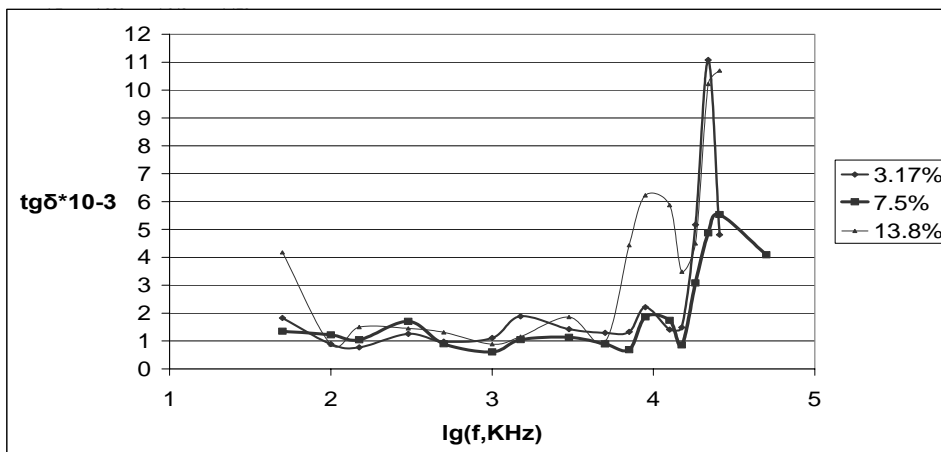


Рис. 1

Согласно теории диэлектрической релаксации, максимум тангенса угла потерь достигается при  $\omega\tau=1$  ( $\omega=2\pi f$ ,  $f$  - частота), где  $\tau$  - время релаксации кинетического фрагмента. Из графика находим частоты, соответствующие максимумам потерь и отсюда времена релаксаций для каждой области. Значения  $\tau$  изменяются на два порядка при переходе от первой области к четвертой, а именно: для первой- 6 нс, второй-16 нс, третьей- 63 нс и для четвертой области  $\sim 500$  нс

Идентификация этих процессов релаксации может быть проведена в соответствии с молекулярным строением ФКХ. Анализируя структурную формулу вещества, видно, что имеет место несколько указанных на рисунке осей внутреннего вращения, относительно которых возможна переориентация полярных группировок. Молекула имеет 3 сильно полярные группы: две сложноэфирные с фенильными радикалами и одну хлорфениленовую группу.

Процессам 1 и 2 соответствуют времена релаксации  $\tau_1=6$  нс и  $\tau_2=16$  нс. Известно, что малые времена релаксации характерны для процессов, протекающих по локальному механизму. Наиболее подвижным фрагментом молекулы является его центральная часть, характеризующаяся большим дипольным моментом (1,6D). Поэтому релаксационный процесс 1 обусловлен внутримолекулярным реориентационным движением хлорфениленовых групп во внешнем поле  $E$ . Планарная полярная группировка сложноэфирной группы - COO- с фенильными радикалами имеет большие размеры и, соответственно, большие  $\tau$  по сравнению с группой -Cl. Мы полагаем, что процесс 2 ( $\tau=16$ нс) обусловлен внутренней подвижностью группы -COO-. Наибольшее время релаксации  $\tau=500$ нс, характеризующее четвертый процесс релаксации, отражает переориентацию во внешнем поле молекулы ФКХ как целого вокруг её короткой оси  $d$  (см. рис. 2).

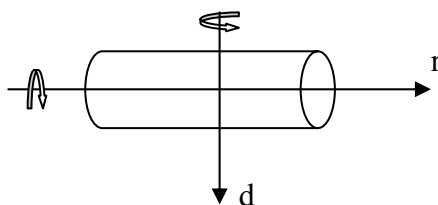


РИС. 2

Аналогично были измерены частотные зависимости диэлектрических потерь при других концентрациях раствора: 3.17% и 13.8%. Как видно из Рис.1, при этих

концентрациях также наблюдаются 4 области релаксации, причем для 1 и 2 областей максимумы частот совпадают, т.к. подвижность внутримолекулярных единиц практически не зависит от соседних молекул. Максимумы областей 3 и 4 с увеличением концентрации смещаются в сторону более низких частот, т.к. соседние молекулы препятствуют движению друг друга, и время релаксации увеличивается.

Область 3 релаксации диэлектрической поляризации с  $\tau=63$ нс может быть обусловлена как подвижностью еще большего молекулярного фрагмента Ph--COO--Ph-- , так и движением вокруг продольной оси  $\gamma$  димерного ассоциата молекул ФКХ. Природа третьего процесса нам пока недостаточно ясна. Продолжение исследования диэлектрического поведения вещества ФКХ и низкомолекулярных ЖК сходной структуры в растворах различной концентрации и в расплаве позволит установить природу третьего релаксационного процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Эме Ф. Диэлектрические измерения, 1967 г.
2. Степанова Т.П., Бурштейн Л.Л. А.С.1023233 СССР// Б.И. 1983г, № 22.