

Дипольный момент и механизм молекулярного движения в цианобифенилсодержащем жидкокристаллическом мономере в блоке и растворе в отсутствие внешних ориентирующих полей

© Т.П. Степанова, Г.Н. Губанова, А.Н. Погребная*, В.М. Капралова*

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: tams@imc.macro.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2004 г.)

Проведено исследование дипольного момента и релаксации диэлектрической поляризации низкомолекулярного жидкого кристалла (ЖК) мономера 4-[ω /2-пропеноилокси/-пентилокси]-4'-цианобифенила (ЦБО-5А) в мезоморфном состоянии, в изотропном расплаве и растворе в хлороформе в отсутствие внешних ориентирующих полей. Изучение дипольной поляризации в ЦБО-5А в растворе в хлороформе ($x_2 \sim 0.0566$ mol/mol) показало, что температурный ход диэлектрической проницаемости и дипольного момента с понижением температуры фиксирует ассоциирование молекул с фактором Кирквуда $g = 0.77$. Обнаружено, что в изотропном расплаве величина $g = 0.55$. Значение $g < 1$ свидетельствует о наличии ассоциатов с тенденцией к антипараллельной ориентации молекул ЦБО-5А как в растворе, так и в расплаве. В интервале температур от -50 до -20°C в растворе наблюдается область диэлектрического поглощения релаксационной природы. Два релаксационных процесса дипольной поляризации обнаружены в изотропной и ЖК-фазах мономера ЦБО-5А в массе. Анализ температурных зависимостей времен диэлектрической релаксации показал, что в ЖК-мономере ЦБО-5А в массе имеет место несколько видов молекулярной подвижности, реализующихся по локальному или кооперативному механизму.

PACS: 61.30.-v, 77.84.Nh

Исследование макроскопических свойств низкомолекулярных жидкокристаллических (ЖК) соединений представляет не только фундаментальный, но и большой практический интерес. Развитие представлений о природе молекулярных взаимодействий, приводящих, в частности, к реализации ЖК-состояний, связано с молекулярной динамикой веществ. Ценная информация в этом направлении может быть получена при изучении диэлектрической поляризации ЖК-соединений.

Целью настоящей работы является установление диэлектрическим методом корреляций между молекулярными свойствами и тенденцией к реализации ЖК-состояний в ЖК-мономере 4-[ω /2-пропеноилокси/-пентилокси]-4'-цианобифенила (ЦБО-5А). Проведено исследование диэлектрической поляризации ЦБО-5А в конденсированном состоянии и в растворе в хлороформе.

Структурная формула ЦБО-5А приведена на рис. 1. Видно, что характерной особенностью этого соединения является наличие двух объемных полярных мо-

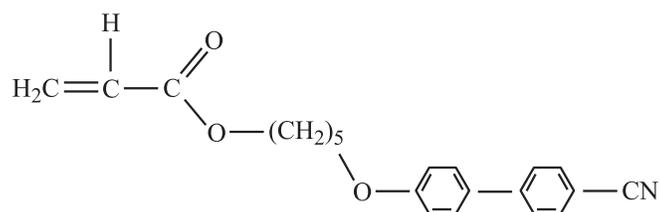


Рис. 1. Структурная формула ЖК-мономера ЦБО-5А.

лекулярных группировок — цианобифениловой группы CN-Ph-Ph- и сложноэфирной -COO-, разделенных метиленовой цепочкой из пяти углеродных атомов. Как видно из рис. 1, строение молекулы ЦБО-5А предопределяет внутримолекулярное вращение полярных фрагментов относительно друг друга. Известно [1–5], что цианобифенильный радикал, введенный как фрагмент в структуру молекулы низкомолекулярного соединения или полимера, оказывается ответственным за возникновение мезоморфных свойств.

1. Методика

Мономер ЦБО-5А был синтезирован в МГУ под руководством В.П. Шibaева [6,7].

Идентификация молекулярной структуры ЖК-мономера подтверждена данными спектра протонного магнитного резонанса. Спектр записан на спектрометре Bruker AC-200 (рабочая частота 200 MHz) для 5% раствора в CDCl_3 при комнатной температуре. При отнесении сигналов учитывались инкременты заместителей ароматических структур и данные корреляционной таблицы постоянных экранирования. Вид спектра и отнесение сигналов приведены на рис. 2.

Методом термического анализа DSC определены температуры фазовых переходов. Калориметрические исследования ЦБО-5А выполнялись на калориметре ДСМ-2. Нагрев образцов проводился со скоростью 10 K/min. Калибровка температурной шкалы производилась по

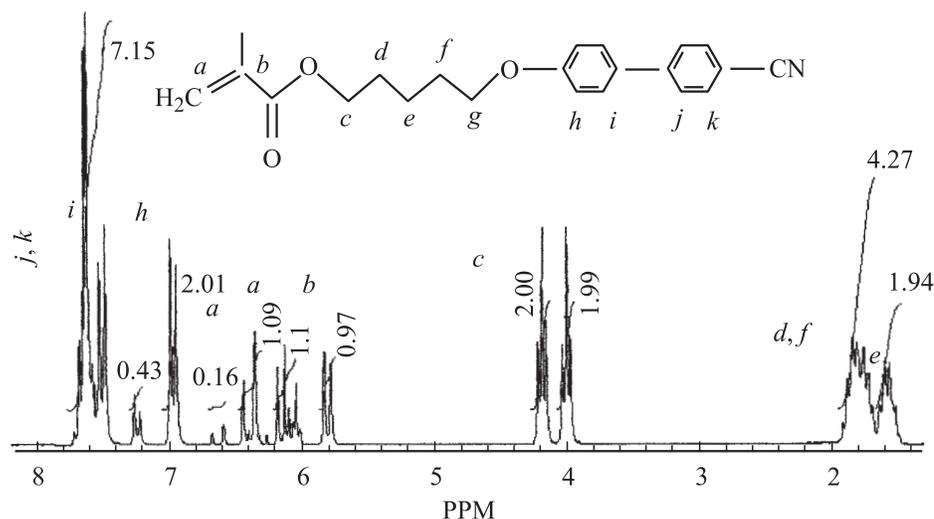


Рис. 2. Спектр PPM ЖК-мономера ЦБО-5А.

температурам плавления In, Sn, Pb. На рис. 3 представлен спектр эндотермических пиков, фиксирующий структурные переходы $T_{cr} - 63.5^\circ\text{C}$ — ЖК-фаза — 89°C — изотроп. Исходя из характера спектральной кривой можно полагать, что в ЦБО-5А имеют место два типа мезофазы. Известно [8], что для некоторых гомологов ЖК-алкилоксицианобифенилов характерно наличие смектической и нематической фаз в процессе перехода кристалла в изотропный расплав. На рис. 4 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ в ЦБО-5А в интервале температур $30 - 95^\circ\text{C}$. Из рис. 4, а видно, что на этой зависимости фиксируются структурные переходы в соответствии с DSC-спектром. В интервале $63.5 - 77^\circ\text{C}$ диэлектрическая проницаемость ЦБО-5А возрастает. Это может означать, что в указанном интервале температур реализуется ЖК-фаза

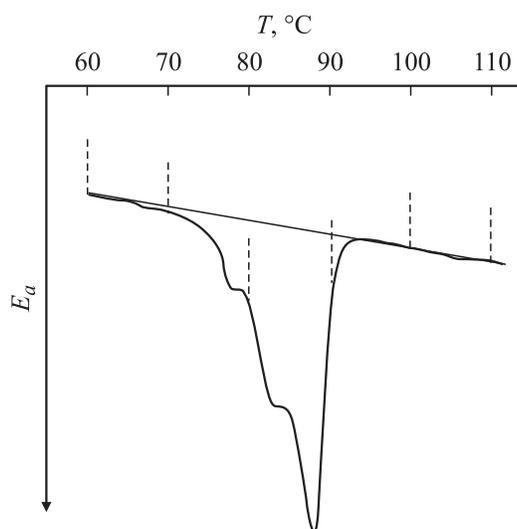


Рис. 3. DSC-спектр ЖК-мономера ЦБО-5А. E_a — энергия поглощения.

смектического типа, для которой характерна слоевая структура с антипараллельным упорядочением полярных молекул. С повышением температуры смектический порядок нарушается, и эффект компенсации дипольных моментов между слоями и в слоях ослабевает. На рис. 4, б представлена в увеличенном масштабе зависимость диэлектрической проницаемости ЦБО-5А в интервале температур $77 - 93.5^\circ\text{C}$. Из этого рисунка видно следующее.

1) В ЖК-фазе (в интервале $77 - 89^\circ\text{C}$), как и в изотропной ($T > 89^\circ$), значения диэлектрической проницаемости ЦБО-5А велики: $\epsilon \sim 9$, что соответствует большим эффективным молекулярным дипольным моментам (см. раздел 2); ϵ нормально убывает с повышением температуры (с уменьшением плотности вещества при повышении температуры уменьшается число полярных молекул в единице объема без существенного изменения их ориентационного взаиморасположения). Эти данные свидетельствуют о том, что в интервале температур $77 - 89^\circ\text{C}$ в мономере ЦБО-5А имеет место ЖК-фаза нематического типа.

2) Переход из нематической фазы в изотропное состояние (T_{NI} на рис. 4, б) в ЦБО-5А происходит ступенчатым образом и с небольшим изменением температурного коэффициента диэлектрической проницаемости ($\Delta\epsilon/\Delta T = -0.0158$ и -0.165 K^{-1} в нематической и изотропной фазах соответственно).

Диэлектрическая ячейка и методика измерений описаны в [9,10]. Дипольный момент ЦБО-5А в блоке рассчитывался по формуле Онзагера

$$\begin{aligned} & [(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)] / [\epsilon(n^2 + 2)^2] \\ & = (4/3)(9\pi N_A/M)\rho(\mu^2/kT), \quad (1) \end{aligned}$$

где ϵ , n , ρ , μ , M — диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, плотность, дипольный момент, молекулярная масса соответственно, T — температура [K], k — постоянная Больцмана, N_A — число Авогад-

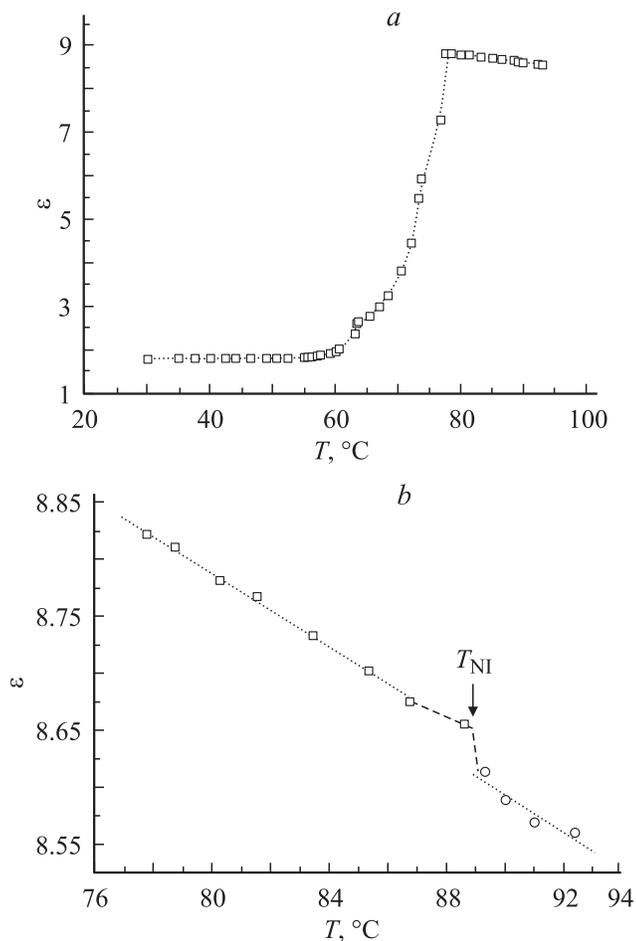


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ ЖК-мономера ЦБО-5А в массе в интервалах температур 30–95 (а) и 77.5–93.5 °С (b). Температура перехода $T_{NI} = 89^\circ\text{C}$.

ро. Показатель преломления вещества определялся из выражения для молярной рефракции R

$$R = (M/\rho)(n^2 - 1)/(n^2 + 2). \quad (2)$$

Значение молярной рефракции рассчитывалось исходя из молярных рефракций связей в молекуле ЦБО-5А.

Молекулярный дипольный момент μ_2 ЦБО-5А в растворе в хлороформе находили по формуле Бакингейма-Фрелиха [11]

$$\begin{aligned} & [(\epsilon_{12} - 1)(2\epsilon_{12} + 1)/3\epsilon_{12}](x_1M_1 + x_2M_2)v_{12} \\ & - [(2\epsilon_{12} + 1)(n_2^2 - 1)/(2\epsilon_{12} + n_2^2)]x_2M_2v_2 \\ & - [(2\epsilon_{12} + 1)(n_1^2 - 1)/(2\epsilon_{12} + n_1^2)]x_1M_1v_1 \\ & = 4\pi N_A/(3kT)[(\mu_{\text{эф}})_2^2x_2 + (\mu_{\text{эф}})_1^2x_1], \\ \mu_2 & = (\mu_{\text{эф}})_2/[(n_2^2 + 2)(2\epsilon_{12} + 1)/3(2\epsilon_{12} + n_2^2)], \end{aligned} \quad (3)$$

где индекс 1 относится к растворителю, индекс 2 — к мономеру, индекс 12 — к раствору, $\mu_{\text{эф}}$ — дипольный момент молекулы в полярной среде.

Времена релаксации дипольной поляризации определялись по температурно-частотным зависимостям фактора диэлектрических потерь ϵ'' из соотношения $\tau = 2\pi f_{\text{max}}$, где f_{max} — частота, при которой ϵ'' проходит через максимум. Энергия активации ΔU релаксации дипольной поляризации рассчитывалась на основании температурной зависимости времени релаксации τ согласно формуле Аррениуса $\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/kT)$.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Диэлектрическая поляризация ЖК-мономера ЦБО-5А в растворе в хлороформе. Исследование диэлектрического поведения ЦБО-5А в растворе было предпринято с целью получения информации о механизме молекулярной подвижности в ЖК-мономере в условиях, когда взаимодействие между анизодиаметричными полярными молекулами является значительно ослабленным. Изучение диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрических потерь ЦБО-5А проведено в растворе в хлороформе ($x_2 = 0.566 \text{ mol/mol}$). На рис. 5 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ раствора ЦБО-5А в хлороформе. Видно, что возрастание значений ϵ с понижением температуры в интервале 40–10 °С носит линейный характер. С дальнейшим понижением температуры ϵ нелинейно монотонно возрастает и при $T = -50^\circ\text{C}$ резко уменьшается от $\epsilon \sim 9$ до ~ 2.3 .

В области температур 20–30 °С проведена оценка эффективного дипольного момента молекул ЦБО-5А по формуле (3). В таблице представлены значения диэлектрической проницаемости раствора ϵ_{12} , растворителя ϵ_1 , показателя преломления n_1^2 и дипольного момента μ_2 . Удельный объем раствора брали равным удельному объему растворителя $v_{12} \sim v_1$; значения $\rho_2 = 1.07 \text{ g/cm}^3$ и $n_2^2 = 2.3$ полагали в указанном интервале темпе-

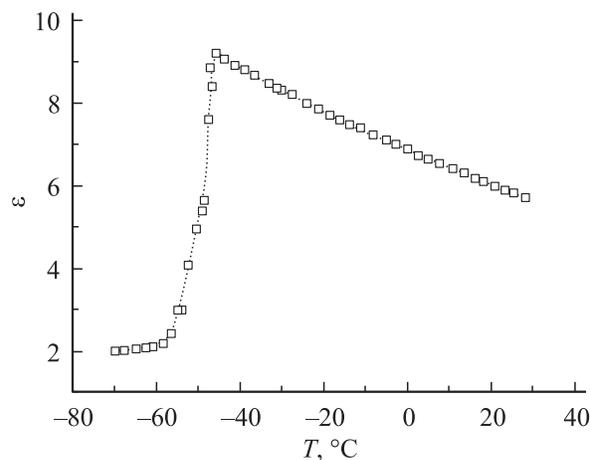


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ раствора ЖК-мономера ЦБО-5А в хлороформе ($x_2 = 0.0566 \text{ mol/mol}$).

Дипольный момент мономера ЦБО-5А в растворе в хлороформе

$T, ^\circ\text{C}$	ε_1	$\nu_1, \text{cm}^3/\text{g}$	n_1^2	ε_{12}	μ_2, D
15	4.906	0.6679	2.085	6.235	4.6
20	4.823	0.6721	2.076	6.023	4.51
25	4.74	0.6765	2.067	5.811	4.42
30	4.656	0.6087	2.058	5.599	4.31

ратур неизменными,¹ При расчете дипольного момента использовались значения $M_1 = 119.5$, $M_2 = 335$, $R_1 = 20.2$, $R_2 = 95.188$. Величина дипольного момента молекул ЦБО-5А в растворе в хлороформе составляет $\mu_2 \sim 4.5 \text{ D}$. Здесь $1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ CGSE}$ (1 дебай) — единица дипольного момента. Ранее [12] при исследовании в условиях бесконечного разбавления в неполярном растворителе в бензоле дипольного момента ЖК-мономера ЦБО-5М, структурная формула которого отличается от ЦБО-5А наличием метильной группы вместо радикала $-\text{H}$ у атома b на рис. 2, нами было получено значение $\mu = 5.13 \text{ D}$. Расчет молекулярного дипольного момента ЦБО-5А с помощью векторного сложения парциальных дипольных моментов $\mu_1 = 1.75 \text{ D}$ (мономер метилакрилата [13]) и $\mu_2 = 5.01 \text{ D}$ (4, 4'-пентилоксицианобифенил [14]) при условии их свободного вращения в молекуле дает значение $\mu \sim 5.4 \text{ D}$. Ввиду заторможенности внутреннего вращения в молекуле эта величина μ должна быть меньше, т.е. значение дипольного момента $\mu = 5.13 \text{ D}$ для изолированных молекул ЦБО-5М можно принять за величину дипольного момента μ_0 изолированной молекулы ЦБО-5А. Используя это значение молекулярного дипольного момента, можно определить фактор Кирквуда $g = \mu^2/\mu_0^2$. Фактор корреляции в ориентациях эффективных дипольных моментов составляет $g = 0.77$, т.е. $g < 1$. Таким образом, в полуразбавленном растворе ЦБО-5А в хлороформе ($x_2 = 0.0566 \text{ mol/mol}$) молекулы мономера ассоциированы и имеют тенденцию к антипараллельному расположению их молекулярных дипольных моментов.

Как видно из рис. 5, с понижением температуры $T < 10^\circ\text{C}$ температурный коэффициент диэлектрической проницаемости раствора увеличивается, что связано с развитием сложных процессов специфического ассоциирования молекул мономера за счет дисперсионного взаимодействия цианобифенильных фрагментов и сольватов из молекул мономера и молекул хлороформа, образованных вследствие наличия водородной связи между молекулярными группами $-\text{C}=\text{O} \dots \text{HCCl}_3$ и $-\text{CN} \dots \text{HCCl}_3$. Образование в растворе пространственной сетки при возрастании времени жизни физических узлов различной природы приводит к переходу раствора ЦБО-5 в твердофазное состояние (гель) при $T = -50^\circ\text{C}$, что отражается резким падением значений диэлектриче-

ской проницаемости. Таким образом, в интервале температур от -10 до -50°C раствор ЦБО-5А в хлороформе представляет собой сильноассоциированную жидкость.

В этом состоянии ассоциированной жидкости в интервале температур от -50 до -20°C в ЦБО-5А в растворе в хлороформе обнаружена область диэлектрического поглощения релаксационной природы, представленная на рис. 6, а. Определенные из этих зависимостей времена релаксации приведены на рис. 6, б в аррениусовых координатах. Значение энергии активации процесса релаксации дипольной поляризации $\Delta U \sim 22.4 \text{ kcal/mol}$, величина времени релаксации в середине дисперсионной области при температуре $\sim -45^\circ\text{C}$ составляет $\tau \sim 20 \text{ ns}$. Значения параметров диэлектрической релаксации являются характерными для молекулярной подвижности в цианосодержащих низкомолекулярных ЖК в мезофазе, обусловленной ориентационным движением молекул ЖК вокруг их короткой оси [15]. Полученные значения параметров диэлектрической релаксации в ЦБО-5А в растворе в хлороформе указывают на то, что релаксационный процесс протекает по локальному

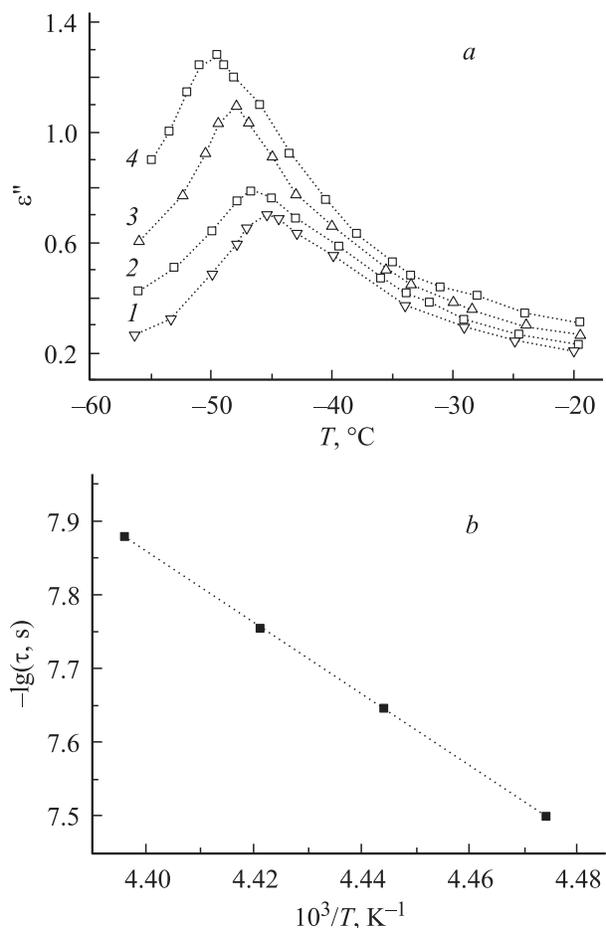


Рис. 6. Температурные зависимости фактора диэлектрических потерь ε'' раствора ЖК-мономера ЦБО-5А в хлороформе ($x_2 = 0.0566 \text{ mol/mol}$) на частотах 12 (1), 9 (2), 7 (3), 5 MHz (4) (а) и времени релаксации дипольной поляризации τ в ЦБО-5А в растворе в хлороформе ($x_2 = 0.0566 \text{ mol/mol}$) (б).

¹ Изменения ρ_2 и n_2 в указанном интервале температур не выходят за пределы общей погрешности расчета μ_2 .

механизму и связан с реориентационным движением молекул ЦБО-5А в ассоциатах с упорядочением молекул мономера, имеющим место в низкомолекулярных ЖК в блоке.

Таким образом, приведенные данные по изучению диэлектрической поляризации в ЦБО-5А в растворе в хлороформе свидетельствуют о склонности молекул этого соединения к образованию ассоциатов уже в растворе, что и предопределяет тенденцию к мезоморфности этого соединения в блоке.

2.2. Дипольный момент и молекулярное движение в мономере ЦБО-5А в блоке. Из данных, представленных на рис. 4, *b*, был рассчитан с помощью формул (1), (2) дипольный момент ЦБО-5А в изотропном расплаве при $T = 90^\circ\text{C}$. При значениях $\epsilon = 8.6$, $n^2 = 2.14$, $M = 335$ и $\rho = 1.068 \text{ g/cm}^3$ величина дипольного момента составляет $\mu = 3.81 \text{ D}$. Эта величина

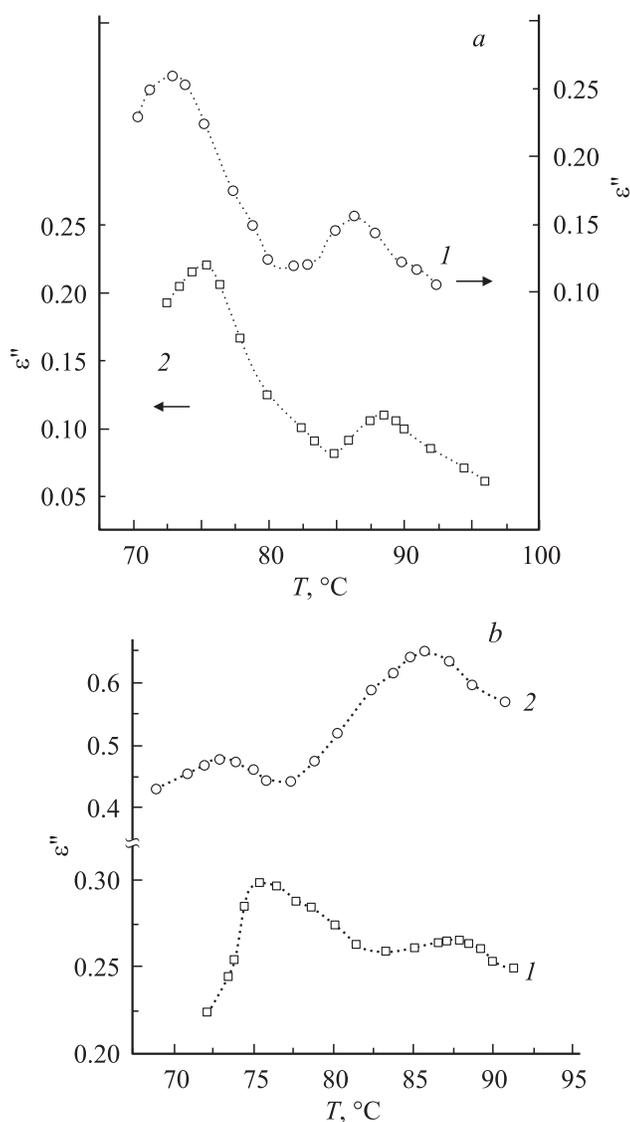


Рис. 7. Температурная зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' в ЦБО-5А в массе на различных частотах. Частота, МГц: *a*) 1 — 7, 2 — 9; *b*) 1 — 1.5, 2 — 0.5.

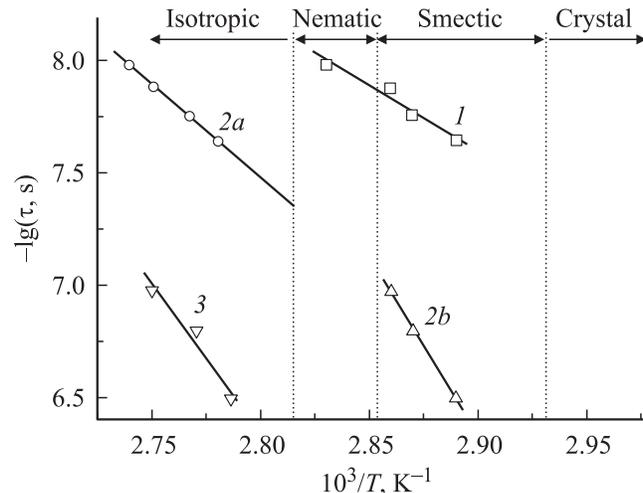


Рис. 8. Температурные зависимости времен релаксации τ в мономере ЦБО-5А в ЖК-фазе (1, 2*b*) и изотропном расплаве (2*a*, 3).

на дипольного момента меньше значения $\mu_0 = 5.13 \text{ D}$, принятого нами выше за дипольный момент изолированной молекулы ЦБО-5А. Расчет фактора корреляции Кирквуда в ЦБО-5А в блоке дает $g = \mu^2/\mu_0^2 = 0.55$. Значение g существенно меньше единицы, что свидетельствует о сильном ориентационном взаимодействии молекул в ЦБО-5А, приводящем к компенсации их диполей. Эти данные указывают на то, что в изотропном расплаве ЦБО-5А в окрестности температуры фазового перехода из ЖК-состояния в изотропный расплав фиксируются кластеры из ориентационно-упорядоченных молекул с антипараллельным расположением цианобифенильных фрагментов. Наличие кластеров в изотропном расплаве низкомолекулярного ЖК было показано нами ранее в работе [9]. Сильное дипольное взаимодействие молекул в ЦБО-5А в блоке должно найти отражение в их реориентационном движении.

На рис. 7 в качестве примера приведены температурные зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' на частотах 7, 9 (*a*) и 0.5, 1.5 МГц (*b*). Видно, что диэлектрическая дисперсия в области высоких и низких частот имеет релаксационную природу. По температурному положению ϵ''_{max} определены времена релаксации τ во всей области использованных частот. На рис. 8 они представлены в аррениусовых координатах. Пунктирные линии разделяют области изотропного расплава, ЖК- и кристаллического состояний в ЦБО-5А.

Видно, что времена релаксации τ группируются около нескольких зависимостей. В ЖК-фазе и изотропном расплаве наблюдается по две зависимости $-\lg \tau$ от $1/T$ линейного характера, что позволяет найти по формуле Аррениуса энергию активации релаксационных процессов дипольной поляризации.

Процесс 2*a* (рис. 8), наблюдаемый в изотропной фазе и имеющий значения параметров $\tau = 12 \text{ ns}$ (при

$T = 90^\circ\text{C}$) и $\Delta U = 20 \text{ kcal/mol}$, отражает локальный механизм движения; и на основании данных, имеющихся в литературе [5], его следует связать с реориентационным движением молекул ЦБО-5А вокруг их короткой оси. При переходе в ЖК-фазу реориентационное движение молекул мономера испытывает дополнительное торможение из-за необходимости преодолеть потенциал мезоморфного порядка при большей вязкости вещества. Данное обстоятельство приводит к переходу зависимости $2a$ для изотропного расплава в зависимость $2b$ для ЖК-фазы. Этот процесс характеризуется значениями времени релаксации $\tau = 163 \text{ ns}$ (при $T = 75^\circ\text{C}$) и энергии активации $\Delta U = 150 \text{ kcal/mol}$. Столь сильные различия в значениях τ и ΔU для процессов $2a$ и $2b$ могут быть связаны с тем, что в не ориентированном внешним полем ЖК в смектической мезофазе присутствуют хаотически распределенные кластеры с нематическим молекулярным упорядочением (и наоборот).

Процесс 3, имеющий место в области низких частот и в интервале температур изотропного состояния ЖК-мономера, характеризуется также большими временами релаксации и энергии активации: $\tau = 110 \text{ ns}$ (при 90°C) и $\Delta U = 60 \text{ kcal/mol}$. Параметры этого процесса отражают кооперативный характер реориентационной подвижности молекул ЦБО-5А в кластерах с упорядочением молекул мономера, типичных для ЖК-фазы, которые фиксировались нами при изучении дипольных моментов, приведенных выше. Наличие релаксации дипольной поляризации с кооперативным реориентационным движением анизодиаметричных молекул низкомолекулярного ЖК мы наблюдали ранее в [9].

Процесс 1, наблюдаемый в ЖК-состоянии в области высоких частот, характеризуется значениями времени релаксации $\tau = 18 \text{ ns}$ (при $T = 75^\circ\text{C}$) и энергии активации $\Delta U = 26 \text{ kcal/mol}$. Параметры этого процесса свидетельствуют о том, что он протекает по локальному механизму и, вообще говоря, должен иметь место и в изотропной фазе (как это наблюдалось нами в [9]). Ограниченность частотного диапазона со стороны высоких частот не позволила зафиксировать этот процесс в ЦБО-5А в изотропной фазе. Природу процесса 1 следует связать с вращательным движением вокруг длинной молекулярной оси перпендикулярной составляющей дипольного момента молекул ЦБО-5А.

Таким образом, исследование диэлектрической поляризации в ЖК-мономере ЦБО-5А в отсутствие внешних ориентирующих полей позволило установить наличие кластеров с антипараллельным упорядочением результирующих молекулярных дипольных моментов как в растворе, так и в блоке, а также несколько видов молекулярного движения, реализующихся по локальному или кооперативному механизму.

Авторы благодарят В.М. Денисова и А.В. Грибанова за регистрацию и интерпретацию спектра РРМ в ЖК-мономере ЦБО-5А.

Список литературы

- [1] M.M. Evans, G.J. Evans, W.T. Coffy, P. Grigolini. *Molecular Dynamics and Theory Broad Band Spectroscopy*. N.Y. (1982).
- [2] H. Kresse, V.P. Shibaev. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **264**, 1, 161 (1983).
- [3] Т.И. Борисова, Л.Л. Бурштейн, Т.П. Степанова, С.Г. Костромин, В.П. Шibaев. *Высокомолекуляр. соединения Б* **28**, 9, 673 (1986).
- [4] Н.А. Никонорова, Т.И. Борисова. *Высокомолекуляр. соединения А* **35**, 1, 39 (1993).
- [5] Е.И. Рюмцев, Н.П. Евлампиева, А.П. Ковшик, *ЖФХ* **69**, 5, 934 (1995).
- [6] С.Г. Костромин, В.П. Шibaев, Н.А. Платэ. *А.с. 887574 (СССР)*. *Б.И.* **45**, 137 (1981).
- [7] С.Г. Костромин. Автореф. канд. дис. МГУ им. М.В. Ломоносова, М. (1982).
- [8] V.R. Ratna, R. Shashidhar. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **42**, 185 (1977).
- [9] Т.П. Степанова, А.Э. Бурсиан, В.М. Денисов. *ФТТ* **44**, 10, 1900 (2002).
- [10] Т.П. Степанова, Т.И. Борисова, А.Ю. Осадчев, С.С. Скороходов. *Высокомолекуляр. соединения А* **41**, 10, 1613 (1999).
- [11] H. Fröhlich. *Theory of Dielectrics*. Oxford (1958). [Г. Фрелих. *Теория диэлектриков*. ИЛ, М. (1960)].
- [12] Т.И. Борисова, Л.Л. Бурштейн, Т.П. Степанова, В.П. Малиновская, С.Г. Костромин, В.П. Шibaев. *ЖФХ* **58**, 11, 2899 (1984).
- [13] Г.П. Михайлов, Л.Л. Бурштейн. *Высокомолекуляр. соединения* **4**, 2, 270 (1962).
- [14] H.J. Coles. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **41**, May, 231 (1978).
- [15] A. Buka, Ph.G. Owen, Al.H. Price. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **51**, 273 (1979).