

14,15

Диэлектрические свойства жидкокристаллического азометинового полимера с боковой алкилзамещенной цепью, допированного фуллереном C₆₀

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

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, Romanian Academy, Iași, Romania

E-mail: DiKov11@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 10 сентября 2015 г.
В окончательной редакции 5 октября 2015 г.)

Для жидкокристаллического азометинового полимера с боковой цепью, допированного фуллереном C₆₀ в количестве 0.5 wt.%, методом диэлектрической спектроскопии исследованы действительная и мнимая компоненты диэлектрической проницаемости в широком диапазоне температур и частот. Анализ частотной зависимости диэлектрической проницаемости позволил обнаружить релаксационные процессы (α , β_1 и β_2) в нанокompозите, соответствующие определенным модам молекулярного движения, и описать их уравнением Аррениуса (β_1 - и β_2 -процессы) и уравнением Фогеля–Фулчера–Таммана (α -процесс). Обнаружен антипластификационный эффект при допировании полимера фуллереном C₆₀, проявляющийся в повышении температуры стеклования нанокompозита по сравнению с характерной для чистого полимера.

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

1. Введение

Жидкие кристаллы (ЖК) являются материалами, широко используемыми в настоящее время в дисплеях, световых модуляторах, сенсорах и других оптических устройствах [1]. Их привлекательными особенностями являются высокая оптическая прозрачность и сильная оптическая нелинейность, что позволяет использовать их также в системах обработки сигналов и изображений и записи голографических решеток [2]. Установлено, что допирование ЖК наночастицами улучшает их физические характеристики [3]. Среди наночастиц особое внимание уделяется углеродным наночастицам, таким как одно- и многостенные углеродные нанотрубки, нановолокна, фуллерены и графены. Известно, что небольшие добавки углеродных наночастиц влияют на электрооптические свойства ЖК и способствуют улучшению характеристик устройств на их основе: снижению напряжения возбуждения, уменьшению гистерезиса, уменьшению времени отклика и др. [4]. В семействе углеродных наночастиц особого внимания заслуживает фуллерен C₆₀. Тот факт, что молекула C₆₀ способна захватывать до шести электронов щелочных металлов, свидетельствует о его сильном электронном сродстве и возможном использовании как акцептора электронов в проводящих полимерах. В связи с этим эффект допирования ЖК фуллереном C₆₀ широко изучался, при этом было обнаружено улучшение функциональных свойств ЖК [3].

Полиазометины являются π -сопряженными полимерами, проявляющими жидкокристаллические свойства и обладающими хорошими механическими характеристиками, высокой хемостойкостью и термической стабиль-

ностью, что позволяет их использовать в оптоэлектронике и нелинейной оптике [5,6].

Настоящая работа является продолжением ранее выполненных исследований ЖК полиазометина с боковой алкилзамещенной цепью (ПАЗ) методом диэлектрической спектроскопии [7]. Ее целью являются изучение нанокompозита ПАЗ/фуллерен C₆₀ методом диэлектрической спектроскопии, обнаружение и анализ релаксационных процессов, а также сопоставление диэлектрических характеристик нанокompозита и чистого полимера.

2. Объект и метод исследования

Химическое строение исследованного полимера представлено на рис. 1. Детали его синтеза приведены в работе [8].

Для приготовления нанокompозита ПАЗ/C₆₀, содержащего 0.5 wt.% C₆₀, использовали 2.5 ml раствора C₆₀ в о-ксилоле с концентрацией 0.1 mg/ml, который добавляли к 50 mg ПАЗ.

Для удаления растворителя полученная смесь нагревалась до температуры кипения о-ксилола (144°C) и после испарения растворителя выдерживалась в вакууме при 60°C в течение 12 h.

Диэлектрические измерения проводились в атмосфере азота в широких диапазонах температур (–100–175°C) и частот (1 Hz–1 MHz) с использованием диэлектрического спектрометра Novocontrol (Novocontrol Technologies, Германия) при амплитуде приложенного напряжения 1 V. Измерительные ячейки представляли собой две круглые полированные латунные пластины. На одну из пластин диаметром 30 mm помещалась навеска поли-

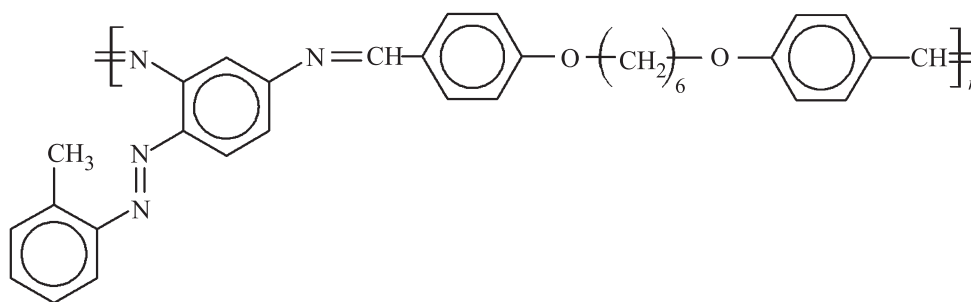


Рис. 1. Химическое строение исследованного полимера.

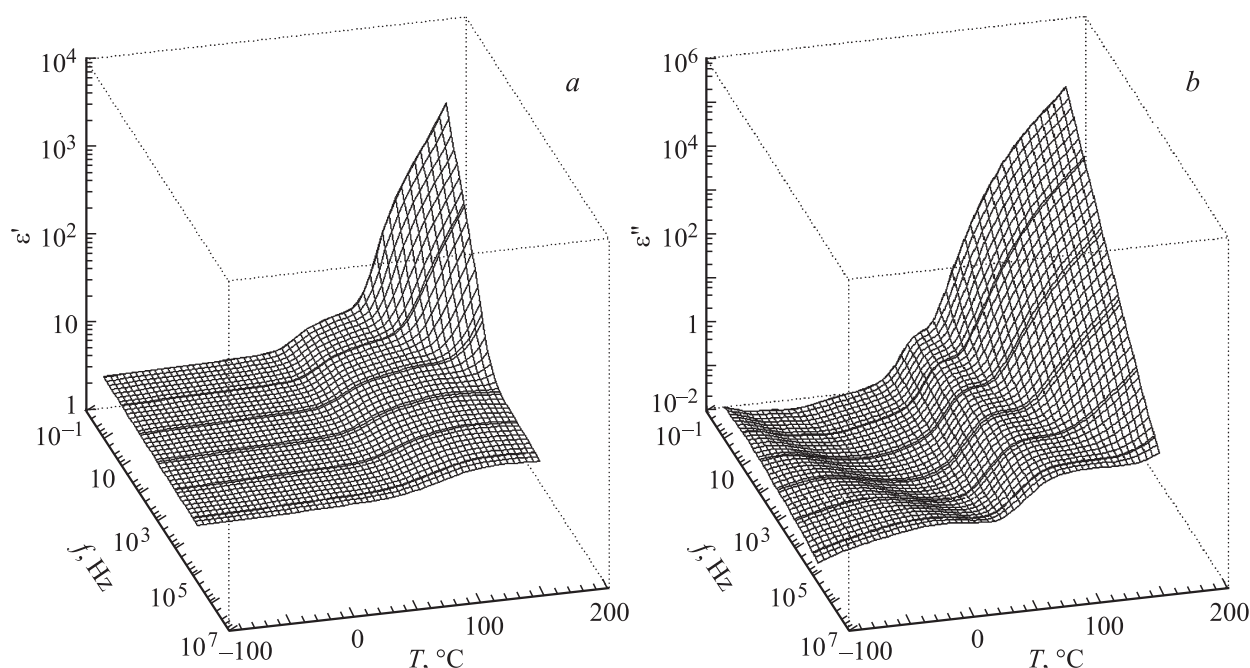


Рис. 2. Действительная (а) и мнимая (б) компоненты диэлектрической проницаемости нанокompозита ПАЗ/С₆₀ в зависимости от температуры и частоты.

мера (40 mg), которая нагревалась на нагревательном столике до температуры перехода полимера в изотропное состояние ($\sim 200^\circ\text{C}$). Затем расплавленный полимер накрывали второй пластиной диаметром 20 mm, также предварительно прогретой, и прижимали для распределения полимера по площади ячейки. Для обеспечения равномерности слоя полимера между пластинами использовались спейсеры толщиной $80\ \mu\text{m}$. Затем готовые ячейки с полимером медленно охлаждались до комнатной температуры.

Обработка изотермических релаксационных спектров нанокompозита ПАЗ/С₆₀ проводилась с использованием пакета компьютерных программ WinFIT, включающих приближение Гавриляка–Негами (HN)

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

где ε^* — диэлектрическая проницаемость, ε' — действительная компонента, ε'' — мнимая компонента,

ε_r и ε_u — значения диэлектрической проницаемости для каждого типа релаксаторов при $\omega \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow \infty$ соответственно, $\omega = 2\pi f$, f — частота, τ_{HN} — среднее время релаксации для каждого релаксационного процесса, a и b — параметры уширения и сдвига спектра соответственно [9]. Время релаксации τ_{max} , соответствующее максимуму пика релаксационного процесса, определялось исходя из значений τ_{HN} при каждой температуре

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

Для перекрывающихся релаксационных переходов зависимости $\varepsilon''(f)$ были представлены в виде суммы двух функций HN, а для учета вклада проводимости при низких частотах был введен экспоненциальный терм $k\omega^{-1}$, где k — подгоночная постоянная [9].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены действительная (ϵ') и мнимая ϵ'' компоненты диэлектрической проницаемости нанокompозита ПАЗ/С₆₀ в зависимости от температуры и частоты. Для их детального анализа далее будем рассматривать отдельно температурные и частотные зависимости лишь мнимой компоненты диэлектрической проницаемости.

Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости исследованного нанокompозита при фиксированных температурах представлены на рис. 3.

При высоких температурах ($\geq 100^\circ\text{C}$) зависимости $\epsilon''(f)$, построенные в логарифмических координатах, становятся линейными в области низких частот вследствие увеличения проводимости нанокompозита. На вставке к рис. 3 приведены зависимости $\epsilon''(f)$ в области низких температур ($-70 - -30^\circ\text{C}$), на которых обнаруживаются интенсивный β_2 -переход и β_1 -переход в виде мало интенсивного пика в области больших частот. Эти переходы относят соответственно к торсионным и ротационным малоамплитудным модам движения в боковых группах полимера [10–12]. Из изменения мнимой составляющей видно, что при увеличении температуры пики зависимостей $\epsilon''(f)$ сдвигаются в сторону больших частот.

Для β -релаксационных процессов зависимость τ_{\max} от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$\tau_{\max}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

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. 4), позволили определить параметры уравнения (3) для β_1 -процесса ($E_a = 23 \text{ kJ/mol}$, $\tau_0 = 5.8 \cdot 10^{-13} \text{ s}$) и для β_2 -процесса ($E_a = 40 \text{ kJ/mol}$, $\tau_0 = 4.3 \cdot 10^{-13} \text{ s}$). Полученные значения параметров близки к ранее определенным параметрам β_1 - и β_2 -процессов для исследованного ненаполненного полимера [7] и других жидкокристаллических полимеров с боковыми цепями [12].

Для α -релаксационных процессов зависимость τ_{\max} от температуры описывается уравнением Фогеля–Фулчера–Таммана (ФФТ)

$$\tau_{\max}(T) = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (4)$$

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

В координатах ФФТ процесс α -релаксации линеаризуется, что позволяет оценить параметры уравнения (4): $A = 1.8 \cdot 10^{-12} \text{ s}$, $B = 1150 \text{ K}$, $T_0 = 256 \text{ K}$. Полученные значения типичны для жидкокристаллических полимеров с боковыми цепями [11]. Отметим, что α -релаксацию

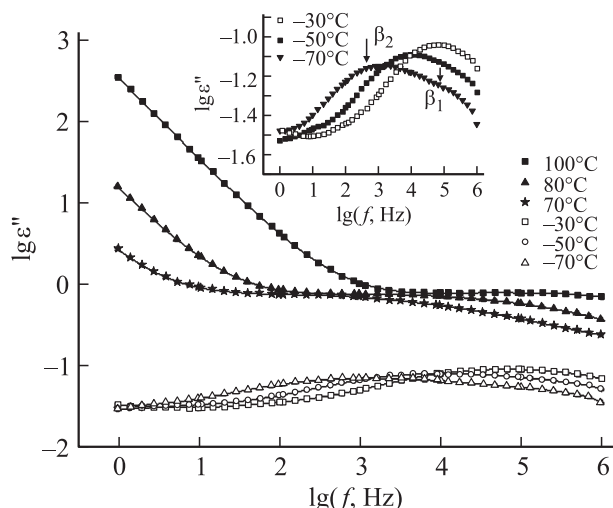


Рис. 3. Частотные зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости нанокompозита ПАЗ/С₆₀ при фиксированных температурах.

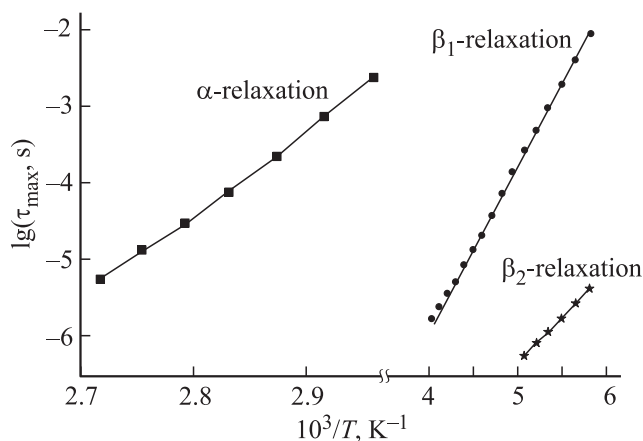


Рис. 4. Представление релаксационных переходов в нанокompозите ПАЗ/С₆₀ в аррениусовских координатах.

общепринято связывать с крупномасштабными кооперативными движениями сегментов основной цепи макромолекулы [10–12], обуславливающими переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние, т.е. через температуру стеклования полимера T_g . Для жидкокристаллических полимеров этот вид релаксации относят к „размораживанию“ подвижности нематической фазы [13].

На рис. 5 показано изменение мнимой части диэлектрической проницаемости с ростом температуры при выбранных частотах. На нем обнаруживаются два типа релаксационных процессов: низкотемпературные β -процессы и высокотемпературный α -процесс. В области высоких температур ($50 - 100^\circ\text{C}$) ϵ'' резко увеличивается вследствие увеличения проводимости образца. Рост частоты приводит к сдвигу релаксационных переходов в область более высоких температур. В области низких температур (см. вставку) отчетливо видны два

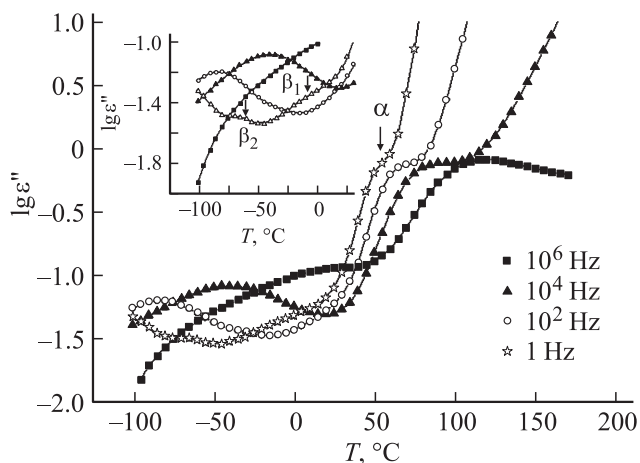


Рис. 5. Температурные зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости нанокompозита ПАЗ/ C_{60} при фиксированных частотах.

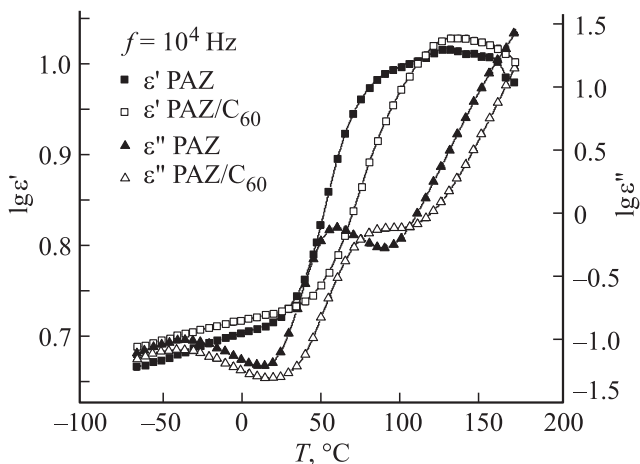


Рис. 6. Сопоставление температурных зависимостей действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости для ПАЗ (PAZ) и ПАЗ/ C_{60} (PAZ/ C_{60}) при частоте 10^4 Hz.

перекрывающихся пика: малоинтенсивный β_1 и более интенсивный β_2 , а в области высоких температур отчетливо виден α -пик. С увеличением частоты пики сдвигаются в область более высоких температур, а их интенсивности увеличиваются.

На рис. 6 сопоставляются диэлектрические спектры ненаполненного и допированного полимеров при фиксированной частоте (10^4 Hz). Во всем температурном диапазоне обнаруживаются увеличение ϵ' и уменьшение ϵ'' при допировании полимера фуллереном C_{60} . Однако наиболее очевидным является сильный сдвиг ($\sim 20^\circ\text{C}$) α -перехода при допировании.

Явление смещения температуры стеклования T_g при допировании полимера наночастицами фуллерена C_{60} описано в литературе. Так, Крорка с соавторами [14] обнаружили систематическое повышение T_g (на $4\text{--}5^\circ\text{C}$) при допировании полиметилметакрилата (PMMA), полистирола (PS) и поликарбоната (PC) фуллереном C_{60}

при увеличении содержания последнего от 0 до 5wt.%; Al-Hartomy с соавторами [15] зафиксировали повышение T_g на $1\text{--}2^\circ\text{C}$ при допировании натурального каучука фуллереном C_{60} (1 wt.%), а Chen с соавторами [16] — повышение T_g на 5°C при введении фуллерена C_{60} (5 wt.%) в полиарилэфирнитрил.

Как с помощью компьютерного моделирования (метод молекулярной динамики) [17], так и экспериментально (метод некогерентного упругого рассеяния нейтронов) [14] Крорка с соавторами обнаружили подавление локальной подвижности сегментов полимеров в системе полимер/ C_{60} вследствие когезионных взаимодействий между C_{60} и полимерной цепью. Эти взаимодействия иммобилизуют сегменты полимера в окрестности поверхности частиц C_{60} , что является причиной увеличения T_g в системе полимер/ C_{60} по сравнению с T_g чистого полимера. Sanz с соавторами [18] тем же экспериментальным методом количественно оценили влияние фуллерена C_{60} (0–4 wt.%) на молекулярную динамику макромолекул семейства PS. Они показали, что взаимодействие между полимером и фуллереном может как ускорить, так и замедлить динамику макромолекул в стеклообразном состоянии. По этой причине возможен как пластификационный, так и антипластификационный эффект при допировании полимера наночастицами.

Следует отметить, что в цитированной литературе представлены сведения о несопряженных полимерах (PMMA, PS, PC и др.). По этой причине эффект смещения T_g при их допировании невелик и составляет $1\text{--}5^\circ\text{C}$. В настоящей работе исследован сопряженный полимер. Поэтому эффект антипластификации весьма велик (более 20°C). Для детального изучения обнаруженного эффекта в системе ПАЗ/ C_{60} следует варьировать концентрацию C_{60} в нанокompозите и привлекать другие методы исследования.

4. Заключение

Получен нанокompозит на основе полиазометина с боковой алкилзамещенной цепью, допированного фуллереном C_{60} в количестве 0.5 wt.%, который исследован методом диэлектрической спектроскопии в диапазоне частот от 1 Hz до 1 MHz и температур от -100 до 170°C . На диэлектрических спектрах обнаружены два низкотемпературных релаксационных перехода: β_1 и β_2 , обусловленные малоамплитудными ротационными и торсионными колебаниями соответственно кинетических единиц в боковых группах полимера, и высокотемпературный α -переход, обусловленный кооперативной переориентацией диполей в основной цепи полимера. При сопоставлении с релаксационными спектрами чистого полимера обнаружен эффект антипластификации, заключающейся в сильном (на $\sim 25^\circ\text{C}$) смещении температуры стеклования T_g нанокompозита по сравнению с T_g чистого полимера. Эффект подтверждает хорошее диспергирование C_{60} в полимере и свидетельствует о сильном взаимодействии между сегментами полимерной цепи и фуллереном C_{60} .

Список литературы

- [1] M. Okutan, E. Köysal, S.E. San, E. Şentürk. *J. Non-Cryst. Solids* **355**, 2674 (2009).
- [2] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 38 (2005).
- [3] H.K. Bisoyi, S. Kumar. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 306 (2011).
- [4] M. Rahman, W. Lee. *J. Phys. D* **42**, 063 001 (2009).
- [5] A. Iwan, D. Sek. *Progr. Polym. Sci.* **33**, 289 (2008).
- [6] M.A. Hussein, M.A. Abdel-Rahman, A.M. Asiri, K.A. Alamyry, K.I. Aly. *Design. Monomers Polym.* **15**, 431 (2012).
- [7] Д.С. Ковалев, С.В. Костромин, V. Musteața, V. Cozan, С.В. Бронников. *ФТТ* **57**, 1635 (2015).
- [8] V. Cozan, M. Iftime, I. Sava, S. Bronnikov. *High Perform. Polym.* **27**, 661 (2015).
- [9] S. Havriliak, S. Negami. *Polymer* **8**, 161 (1967).
- [10] J.F. Mano, J.J. Moura Ramos. *Termochim. Acta* **323**, 65 (1998).
- [11] N.A. Nikonorova, T.I. Borisova, E.B. Barmatov, D.A. Pebalk, R.-D. Calleja. *Polymer* **45**, 1555 (2004).
- [12] F.R. Colomer, J.M. Dueñas, J.L. Ribelles, J.M. Barrales-Rienda, J.M. Ojeda. *Macromolecules* **26**, 155 (1993).
- [13] D. Pedrazzoli, A. Dorigato, T. Conti, A. Pegoretti. *Express Polym. Lett.* **9**, 8, 709 (2015).
- [14] J.M. Kropka, V.G. Sakai, P.F. Green. *Nano Lett.* **8**, 1061 (2008).
- [15] O.A. Al-Hartomy, A.A. Al-Ghamdi, F. Al-Salamy. *Int. J. Polym. Sci.* **2012**, 967 276 (2012).
- [16] Y. Chen, J. Zhong, D. Wang, M. Liu, X. Lin. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **22**, 304 (2011).
- [17] J.M. Kropka, K.W. Putz, V. Pryamitsyn, V. Ganesan, P.F. Green. *Macromolecules* **40**, 5424 (2007).
- [18] A. Sanz, M. Ruppel, J.F. Douglas, J.T. Cabral. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 10 (2008).