

BEATA MOSSETY-LESZCZAK<sup>1),\*</sup>, MAGDALENA WŁODARSKA<sup>2)</sup>, HENRYK GALINA<sup>1)</sup>,  
MICHAŁ DUTKIEWICZ<sup>3)</sup>

## Właściwości termiczne i dielektryczne silseskwioksanów z azowymi ugrupowaniami mezogenicznymi

**Streszczenie** — W reakcji hydrosililowania estrów monowinyloowych z azobenzenową grupą mezogeniczną, oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanem, w obecności katalizatora Karstedta zsyntezowano dwa sferokrzemiany z grupami mezogenicznymi. Otrzymane produkty różniły się długością alifatycznych łańcuchów łączących klatkę POSS z grupami mezogenicznymi. Właściwości termiczne i przejścia fazowe uzyskanych pochodnych określano metodą termogravimetrii (TGA), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), optycznej mikroskopii polaryzacyjnej (POM) i spektroskopii dielektrycznej (DRS). Stwierdzono, że właściwości ciekłokrystaliczne zarówno w czasie grzania, jak i chłodzenia wykazuje tylko sferokrzemian z dłuższymi łańcuchami alifatycznymi (C10) pomiędzy nieorganiczną klatką POSS a grupami mezogenicznymi. Materiał ten w badaniach dielektrycznych wykazywał dodatkowy proces relaksacyjny związany z większą ruchliwością grup mezogenicznych.

**Słowa kluczowe:** silseskwioksany, grupy mezogeniczne, grupy azobenzenowe, ciekłe kryształy, badania dielektryczne, procesy relaksacyjne.

### THERMAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF SILSESQUIOXANES CONTAINING MESOGENIC AZO GROUPS

**Summary** — Two spherosilicates having mesogenic moieties were synthesized by hydrosilylation reaction between octakis(hydridodimethylsiloxy)octasilsesquioxane and monovinyl esters with azobenzene mesogenic groups using Karstedt's catalyst. The synthesized silsesquioxanes differed in the length of aliphatic chains connecting the POSS cage with mesogenic groups. The thermal properties and phase behavior of the products were studied using thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), polarizing optical microscopy (POM) and dielectric relaxation spectroscopy (DRS). The results show that only the spherosilicate with longer aliphatic spacers (C10) between inorganic cage and mesogenic groups exhibits stable liquid crystalline phases during both cooling and heating. This material also shows an additional relaxation process in the dielectric studies, which has been attributed to the higher mobility of mesogenic groups.

**Keywords:** silsesquioxanes, mesogenic groups, azobenzene groups, liquid crystals, dielectric studies, relaxation processes.

### WPROWADZENIE

Poliedryczne silseskwioksany i sferokrzemiany, tzw. POSS (z ang. *polyhedral oligosilsesquioxanes*) zalicza się do grupy hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych. Są to nanostruktury klatkowe o sumarycznym wzorze  $(RSiO_{1.5})_n$ , gdzie R oznacza atom wodoru lub dowolną grupę organiczną, a n — liczbę całkowitą, przy-

bierającą wartości 6, 8, 10 lub 12. Związki te, jak podano w [1], są znane od 1955 r., jednak intensywne badania związane z syntezą i wykorzystaniem związków POSS prowadzono w okresie ostatnich kilkunastu lat [2].

Silseskwioksany i sferokrzemiany często wykorzystuje się do modyfikacji materiałów polimerowych i do syntezy nanokompozytów [2, 3]. Takie układy można stosować, np. w mikroelektronice, jako diody elektroluminescencyjne, fotorezystory, materiały o małej stałej dielektrycznej, samoorganizujące polimery blokowe i nanocząstki.

Do klatkowej struktury sferokrzemianu lub silseskwioksanu można w stosunkowo prosty sposób dołączyć także sztywne grupy mezogeniczne, np. w reakcji hydrosililowania z pochodnymi winylowymi. Wprowadzenie do cząsteczki sztywnej struktury mezogenicznej

<sup>1)</sup> Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów.

<sup>2)</sup> Politechnika Łódzka, Instytut Fizyki, ul. Wólczańska 119, 90-924 Łódź.

<sup>3)</sup> Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b, 60-614 Poznań.

<sup>\*</sup> Autor do korespondencji; e-mail: mossety@prz.edu.pl

bardzo często nadaje syntezowanej substancji właściwości ciekłokrystaliczne. W 1991 r. pojawiła się informacja dotycząca syntezy smektycznych mezogenicznych pochodnych oktakis(dimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu [4]. Od tego czasu zsyntezowano i przebadano kilkanaście sferokrzemianów i silseskwioksanów, których boczne rozgałęzienia stanowią różnorodne ugrupowania mezogeniczne [1, 5–15]. Opisano także syntezy ciekłokrystalicznych polimerów hybrydowych funkcjonalizowanych silseskwioksanami [16] i polimerów-gwiazd, w których do silseskwioksanowego rdzenia przyłączono łańcuchy polimeru z mezogenicznymi grupami bocznymi [17].

Najczęściej otrzymywano pochodne nematyczne lub smektyczne z ośmioma mezogenicznymi podstawnikami [1, 4, 6, 8, 9, 11–15]. Zsyntezowano również nieregularne smektyczne silseskwioksany, w których grupy mezogeniczne zajmowały 4–5 naroży klatki związku POSS, pozostałe „miejsca” w klatce pozostawiano natomiast do dalszej funkcjonalizacji [5]. Odnotowano, że zmniejszenie liczby grup mezogenicznych powoduje obniżenie temperatury przejść fazowych, a poza tym umożliwia prowadzenie kolejnych reakcji ze zdolnym do dalszych modyfikacji związkiem POSS, np. jego polimeryzację lub addycję do łańcucha polimeru. Z kolei silseskwioksan z jednym tylko podstawnikiem, zakończonym dyskopodobną grupą mezogeniczną, otrzymano w pracy [7]. Wspomniana grupa była przyłączona do klatki POSS poprzez łańcuch  $-(CH_2)_3COO(CH_2)_{10}-$ , którego długość prawdopodobnie była powodem nanoseparacji klatek od dyskopodobnego mezogenu.

Interesujące wyniki przedstawili Keith i współpr., którzy opracowali syntezy sferokrzemianów z ośmioma, tzw. bananowymi (zakrzywionymi) grupami mezogenicznymi [8]. Otrzymane pochodne były ciekłymi kryształami smektycznymi i tworzyły podwójną strukturę warstwową. Podobne struktury opisano także w pracy [10].

Sferokrzemiany i silseskwioksany z mezogenicznymi rozgałęzieniami można zaliczyć do organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych. Ich specyficzna, segmentowa budowa umożliwia, np. szybką odpowiedź na przyłożone pole elektryczne [12]. Przyłączenie organicznych mezogenicznych podstawników do nieorganicznej klatki powoduje także zwiększenie odporności termicznej otrzymanej pochodnej, w porównaniu z wytrzymałością termiczną części organicznej [6]. Jako możliwe zastosowanie mezogenicznych silseskwioksanów i sferokrzemianów wskazano, m.in. produkcję filtrów optycznych i przełączników elektrooptycznych w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych [14], a także wytwarzanie nowych hybrydowych polimerów termoplastycznych [16].

W niniejszej pracy opisano właściwości termiczne dwóch sferokrzemianów z azobenzenowymi grupami mezogenicznymi, przyłączonymi do klatki POSS poprzez łańcuchy alifatyczne różnej długości (C4 i C10). Przedyskutowano wpływ długości elastycznego łącznika na właściwości otrzymanych pochodnych. Zsynte-

zowane sferokrzemiany zawierają w swojej strukturze fotochromową grupę azową, zdolną do izomeryzacji *trans-cis*, indukowanej promieniowaniem elektromagnetycznym.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Synteza sferokrzemianów z azowymi ugrupowaniami mezogenicznymi

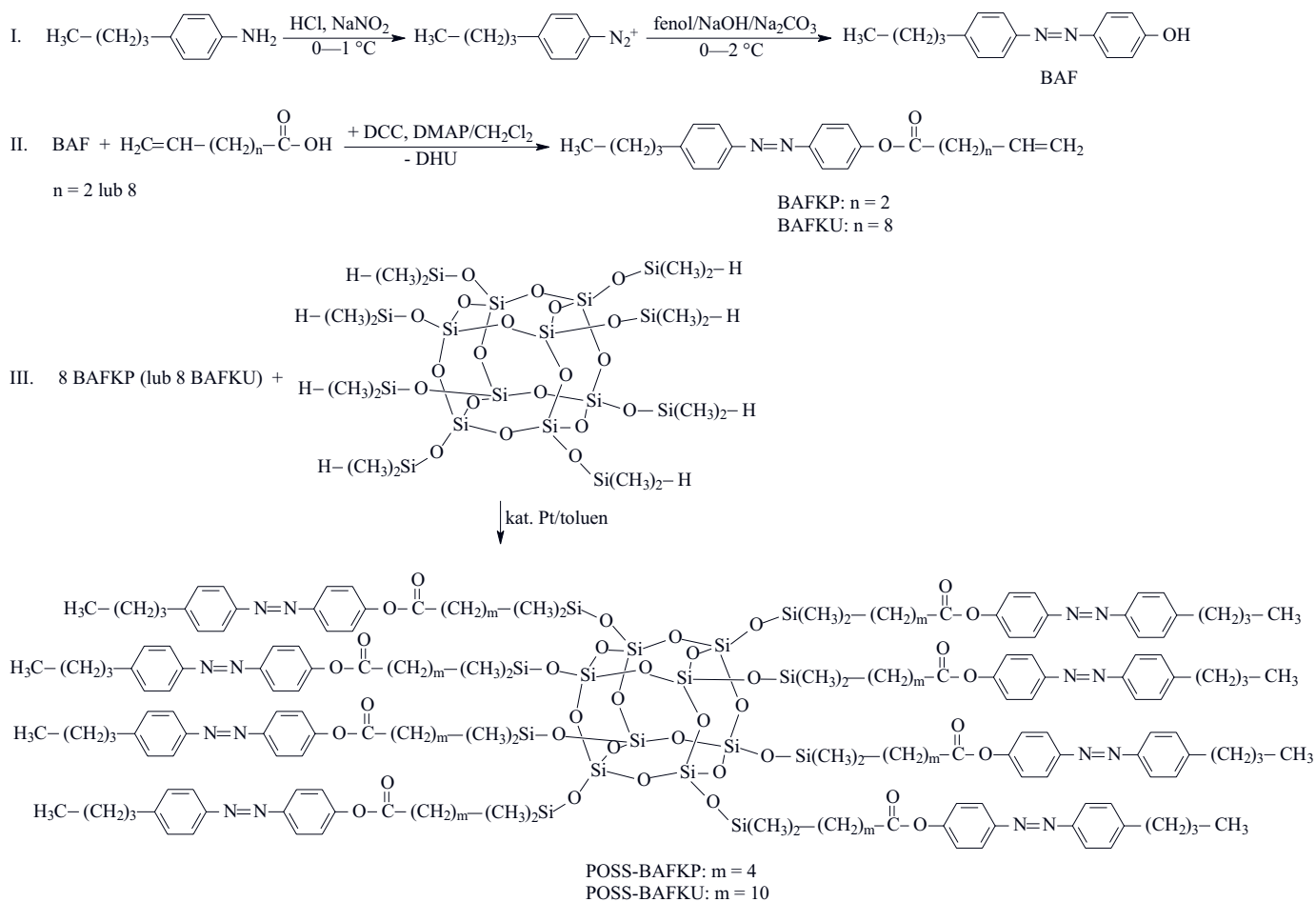
Schemat A przedstawia przebieg syntezy sferokrzemianów z azowymi ugrupowaniami mezogenicznymi, obejmującej trzy reakcje. Wszystkie wykorzystane do syntezy reagenty i rozpuszczalniki były produktami handlowymi (Sigma-Aldrich, Fluka, POCh Gliwice). Na pierwszym etapie (I), w reakcji sprzęgania soli diazoniowej *p*-butyloaniliny z zasadowym roztworem fenolanu sodu otrzymano 4-[(4-butylofenylo)diazenylo]fenol (BAF). Drugi etap syntezy (II) obejmował otrzymywanie monoestrów BAFKP i BAFKU, zawierających terminalne grupy  $-CH=CH_2$ . W tym celu przeprowadzono estryfikację pochodnej BAF kwasami: pent-4-enowym ( $n = 2$ ) i undek-10-enowym ( $n = 8$ ). Ostatni etap (III) polegał na addycji monoestrów BAFKP i BAFKU do oktakis(wodorodimetylosiloksy)oktasilseskwioksanu. Przebieg syntezy oparto na procesie hydrosililowania w obecności katalizatora Karstedta. Warunki prowadzenia poszczególnych reakcji oraz analizę widm, potwierdzającą budowę otrzymanych pochodnych, opisano w publikacji [15].

### Metody badań

— Właściwości termiczne sferokrzemianów określano metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) z wykorzystaniem kalorymetru DSC1 firmy Mettler Toledo, z oprogramowaniem Star<sup>e</sup> System (wersja 11.00). Analizy wykonywano w atmosferze azotu (przepływ  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Jako wzorce kalibracyjne posłużyły ind i cynk. Próbkę ogrzewano i chłodzono z szybkością  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , w tyglach aluminiowych pojemności  $40 \text{ mm}^3$ . Temperaturowy zakres analizy dobrano na podstawie obserwacji mikroskopowych tak, aby w czasie ogrzewania była przekroczona temperatura izotropizacji. Pochodną POSS-BAFKP ogrzewano do  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , POSS-BAFKU natomiast do  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ .

— Analizę termogravimetryczną TGA wykonano przy użyciu termogravimetru Mettler Toledo TGA/DSC1, z oprogramowaniem Star<sup>e</sup> System (wersja 9.10). Kalibrację aparatu przeprowadzono za pomocą indu. Próbkę o masie ok.  $4,50 \text{ mg}$  umieszczano w tyglach porcelanowych pojemności  $150 \text{ mm}^3$  i po zważeniu z dokładnością do  $0,001 \text{ mg}$  dokonywano pomiaru, ogrzewając z szybkością  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , w atmosferze powietrza (przepływ  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ).

— Zmiany zachodzące w strukturze badanych substancji w czasie ogrzewania i chłodzenia obserwowano w wyposażonym w polaryzator i analizator aparacie



Schemat A. Schemat syntezy sferokrzemianów z azowymi ugrupowaniami mezogenicznymi  
Scheme A. Synthesis of spherosilicates containing mesogenic azo groups

Boetiusa, połączonym z kamerą mikroskopową MOTI-CAM 2300.

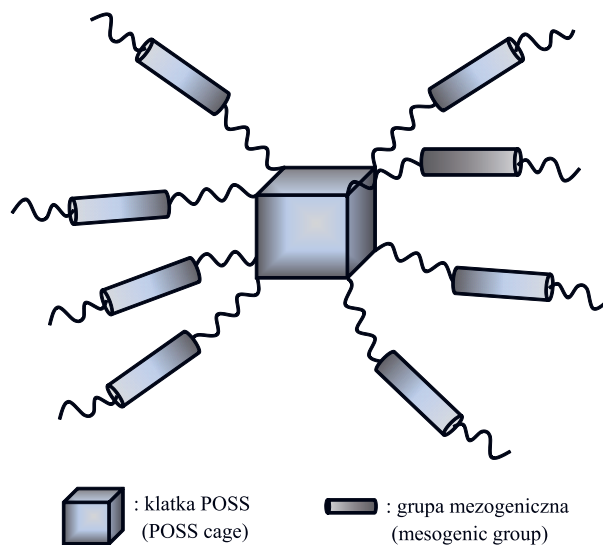
– Pomiary dielektryczne prowadzono wykorzystując zestaw pomiarowy firmy Novocontrol, składający się z analizatora Alpha do pomiarów przenikalności elektrycznej oraz systemu Quatro do stabilizacji temperatury. Oznaczenia wykonywano w atmosferze azotu. Materiał umieszczano pomiędzy metalowymi elektrodami o średnicy 15 mm; odległość między elektrodami wynosiła 50  $\mu\text{m}$ . Amplituda napięcia zmiennego była równa 1 V.

#### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Budowę zsyntezowanych sferokrzemianów potwierdzono metodą  $^1\text{H}$  i  $^{29}\text{Si}$  NMR [15]. Masy molowe produktów wynoszą 3704 g/mol (POSS-BAFKP) i 4376 g/mol (POSS-BAFKU). Otrzymane związki charakteryzują się budową segmentową, co ilustruje rys. 1. Do nieorganicznej klatki są dołączone organiczne rozgałęzienia, które zawierają dodatkowo sztywne grupy mezogeniczne, charakterystyczne dla substancji ciekłokrystalicznych.

Obecność sztywnych grup mezogenicznych w związkach organicznych modyfikuje ich właściwości, nadając im ciekłokrystaliczność. Dlatego też szczegółowo prze-

analizowano właściwości termiczne otrzymanych pochodnych POSS-BAFKP i POSS-BAFKU.

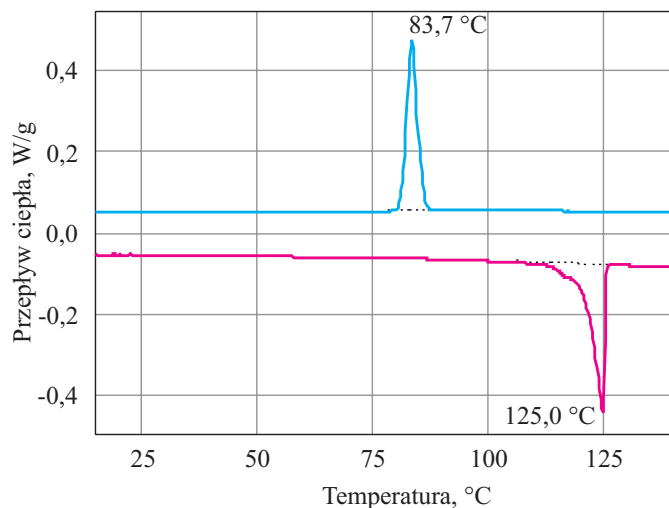


Rys. 1. Schemat budowy sferokrzemianów z grupami mezogenicznymi  
Fig. 1. The schematic structure of spherosilicates containing mesogenic groups



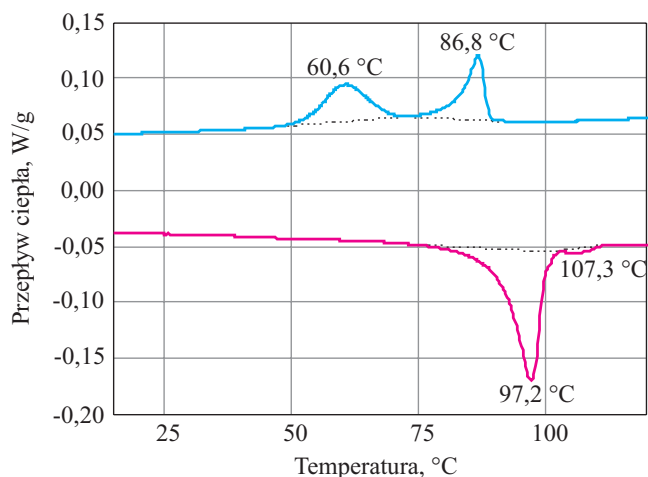
### Analiza termiczna (DSC) i obserwacje mikroskopowe w świetle spolaryzowanym (POM)

Rysunki 2 i 3 przedstawiają termogramy DSC otrzymanych mezogenicznych sferokrzemianów POSS-BAFKP i POSS-BAFKU, rejestrowane w zakresie temperatury od stanu krystalicznego do cieczy izotropowej.



Rys. 2. Termogram DSC otrzymanego sferokrzemianu POSS-BAFKP

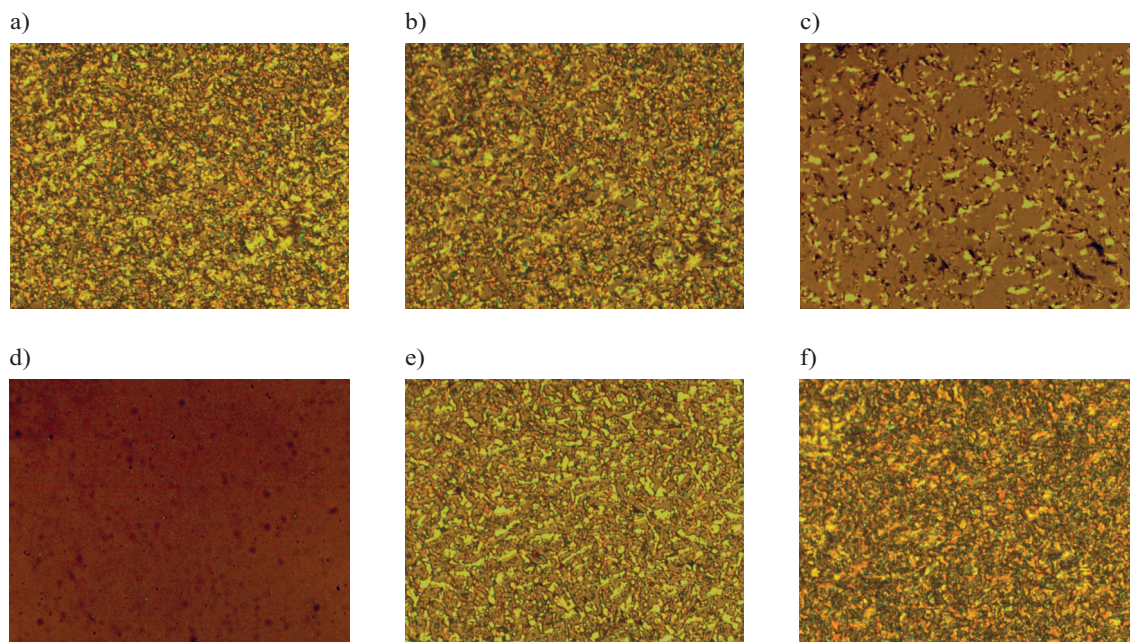
Fig. 2. DSC thermogram of the prepared spherosilicate POSS-BAFKP



Rys. 3. Termogram DSC otrzymanego sferokrzemianu POSS-BAFKU

Fig. 3. DSC thermogram of the prepared spherosilicate POSS-BAFKU

Podczas ogrzewania sferokrzemianu POSS-BAFKP obserwowano tylko jedną przemianę endotemiczną w temp. ok. 124 °C, a w czasie chłodzenia przemianę egzotemiczną z maksimum pików w 84 °C (rys. 2). Taki przebieg termogramu potwierdzony metodą mikroskopii polaryzacyjnej pozwolił na stwierdzenie, że mezogeniczny sferokrzemian POSS-BAFKP nie jest substancją ciekłokrystaliczną, topi się w zakresie 122–124 °C i krystalizuje w 86–84 °C.



Rys. 4. Tekstury sferokrzemianu POSS-BAFKU obserwowane za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego podczas ogrzewania: a) 30 °C – faza krystaliczna Kr, b) 103 °C – faza ciekłokrystaliczna X, c) 107 °C – izotropizacja i faza chłodzenia, d) 90 °C – faza izotropowa I, e) 75 °C – faza ciekłokrystaliczna X, f) 30 °C – faza krystaliczna Kr

Fig. 4. The textures of spherosilicate POSS-BAFKU observed in a polarizing microscope during heating: a) 30 °C – crystal phase Kr, b) 103 °C – liquid-crystalline phase X, c) 107 °C – isotropization and cooling phase, d) 90 °C – isotropic phase I, e) 75 °C – liquid-crystalline phase X, f) 30 °C – crystal phase Kr

Inny przebieg ma krzywa termiczna DSC pochodnej POSS-BAFKU. W trakcie jej ogrzewania zarejestrowano dwa piki endotermiczne z minimum w temp. ok. 97 °C i 107 °C. Uwzględniając obserwacje za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego, piki te przypisano przejściu w stan, odpowiednio, ciekłokrystaliczny i izotropizacji. Tekstury uzyskane podczas ogrzewania POSS-BAFKU pokazano na rys. 4a–c. W czasie chłodzenia próbki POSS-BAFKU od stanu cieczy izotropowej do temperatury otoczenia zarejestrowano również dwie zmiany tekstury, w temp. ok. 90 °C i 60 °C (na rys. 4d–f).

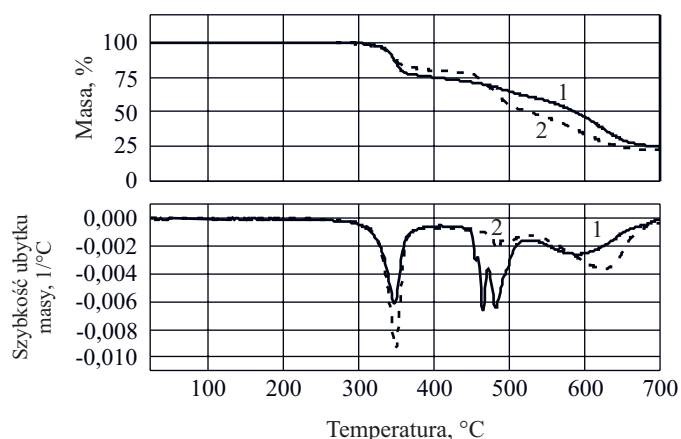
Wartości temperatury tych przemian mieszczą się w zakresach temperatury, w których na termogramie DSC zarejestrowano piki egzotermiczne (por. rys. 3). Uwzględniając te wyniki ustalono, że POSS-BAFKU tworzy stabilną fazę ciekłokrystaliczną w temperaturze z zakresu 97–107,5 °C w czasie ogrzewania, a w temperaturze z zakresu 87–60 °C podczas chłodzenia. Na podstawie uzyskanych danych trudno wskazać rodzaj powstającej fazy ciekłokrystalicznej, niewielkie różnice tekstur w fazie krystalicznej i ciekłokrystalicznej wskazują jednak, że tworząca się faza to faza smektyczna.

### Analiza termogravimetryczna TGA

Rysunek 5 przedstawia termogramy TGA i DTG zsyntezowanych sferokrzemianów, z których wynika, że, w warunkach pomiaru proces degradacji zarówno POSS-BAFKP, jak i POSS-BAFKU przebiega w trzech etapach. Temperaturowy zakres poszczególnych etapów degradacji oraz odpowiadający im ubytek masy, a także procentową pozostałość po rozpadzie analizowanych pochodnych, czyli ditlenku krzemu ( $\text{SiO}_2$ ) podano w tabeli 1. Wyznaczona wartość pokrywa się z obliczoną ilością  $\text{SiO}_2$ , która mogła pozostać po degradacji POSS-BAFKP i POSS-BAFKU, co dodatkowo stanowi potwierdzenie budowy otrzymanych pochodnych.

### Badania dielektryczne

Przejścia fazowe w otrzymanych sferokrzemianach potwierdzają też badania dielektryczne. Przykładowe zmiany przenikalności elektrycznej obu materiałów przedstawiono na rys. 6. Ogrzewanie przeprowadzono



Rys. 5. Termogramy TGA i DTG sferokrzemianów POSS-BAFKP (1) i POSS-BAFKU (2)

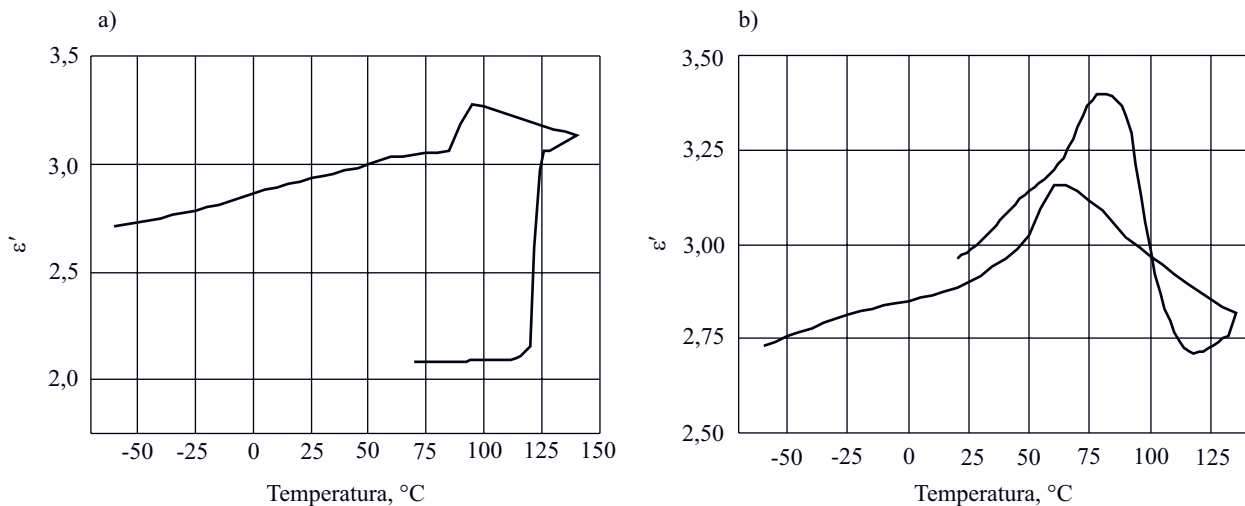
Fig. 5. TGA and DTG thermograms of spherosilicates POSS-BAFKP (1) and POSS-BAFKU (2)

od temperatury pokojowej, natomiast chłodzenie wykonano aż do temp. -50 °C, gdzie zwykle są widoczne procesy relaksacyjne. Pochodna POSS-BAFKP (rys. 6a) wykazuje tylko jedno wyraźne przejście fazowe, w temp. ok. 122 °C podczas ogrzewania oraz w temp. 85 °C podczas chłodzenia. Pozostaje to w bardzo dobrej zgodności z wartościami temperatury tych przemian, wyznaczonymi za pomocą DSC i POM, potwierdzając fakt, że w przypadku tego związku nie powstaje dodatkowa mezofaza. Odpowiedź dielektryczna sferokrzemianu POSS-BAFKU (rys. 6b) jest bardziej skomplikowana, co jest związane z większą ruchliwością polarnych grup mezo-genicznych. Podczas ogrzewania przenikalność dielektryczna wzrasta wraz z temperaturą, ale w przedziale 84–114 °C następuje wyraźny spadek jej wartości, co prawdopodobnie jest spowodowane pojawieniem się dodatkowej mezofazy w tym zakresie temperatury. Widoczne zmiany przenikalności elektrycznej przebiegają bardzo łagodnie i nie ma skokowych zmian wartości, tak jak obserwowano w przypadku POSS-BAFKP. Podczas chłodzenia wartość przenikalności elektrycznej rośnie wraz ze spadkiem temperatury aż do temp. 60 °C, gdzie następuje przemiana w krystaliczne ciało stałe. Przejście fazowe w wyższej temperaturze jest słabo widoczne

T a b e l a 1. Wyniki analizy termogravimetrycznej sferokrzemianów POSS-BAFKP i POSS-BAFKU

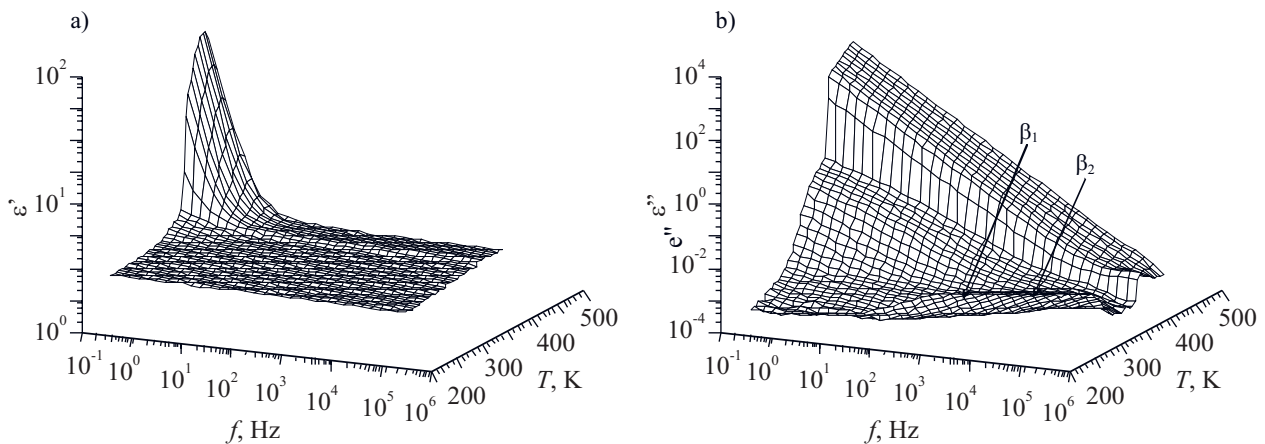
T a b l e 1. Results of thermogravimetric analysis of spherosilicates POSS-BAFKP and POSS-BAFKU

Sferokrzemian	Zakres degradacji, °C			Ubytek masy, %	Pozostałość $\text{SiO}_2$	
					wyznaczona, % mas.	obliczona, % mas.
POSS-BAFKP	etap	I	327–365	25,8	25,1	25,9
		II	473–513	15,6		
		III	541–691	33,5		
POSS-BAFKU	etap	I	324–364	20,5	22,0	21,9
		II	450–512	29,8		
		III	533–695	27,7		



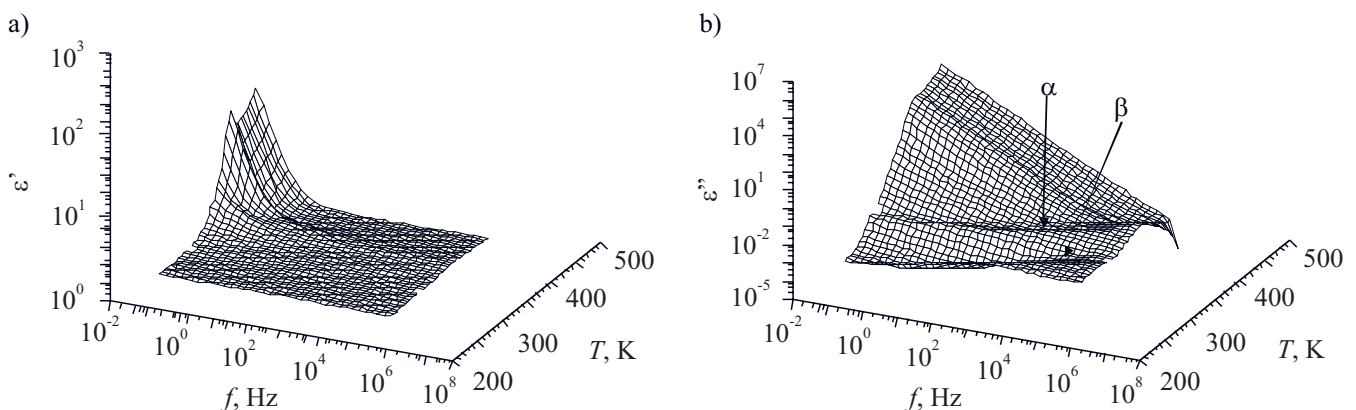
Rys. 6. Zmiany przenikalności elektrycznej podczas grzania i chłodzenia otrzymanych sferoszkliaków: a) POSS-BAFKP, b) POSS-BAFKU

Fig. 6. Changes in electric permittivity of spherosilicates during the heating and cooling to low temperature: a) POSS-BAFKP, b) POSS-BAFKU



Rys. 7. Odpowiedź dielektryczna POSS-BAFKP rejestrowana w szerokim zakresie temperatury i częstotliwości, uzyskana podczas chłodzenia: a) składowa rzeczywista przenikalności elektrycznej, b) składowa urojona przenikalności elektrycznej

Fig. 7. Dielectric response of POSS-BAFKP in a wide range of temperature and frequency measured in the course of cooling: a) real component of electric permittivity, b) imaginary component of electric permittivity



Rys. 8. Odpowiedź dielektryczna POSS-BAFKU rejestrowana w szerokim zakresie temperatury i częstotliwości, uzyskana podczas chłodzenia: a) składowa rzeczywista przenikalności elektrycznej, b) składowa urojona przenikalności elektrycznej

Fig. 8. Dielectric response of POSS-BAFKU in a wide range of temperature and frequency measured in the course of cooling: a) real component of electric permittivity, b) imaginary component of electric permittivity



i następuje w temp. ok. 90 °C, gdzie nieco zmienia się dynamika wzrostu przenikalności dielektrycznej.

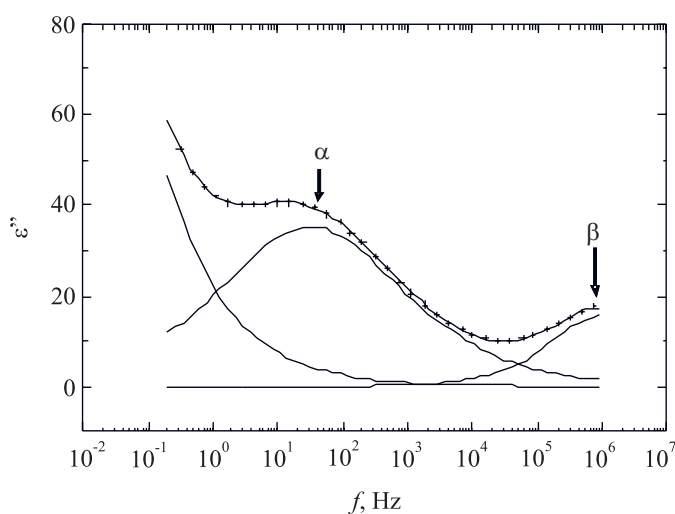
Badania dielektryczne w szerokim zakresie częstotliwości i temperatury wykazały występowanie procesów relaksacyjnych w obu badanych substancjach (rys. 7, 8). W przypadku sferokrzemianu POSS-BAFKP procesy takie pojawiają się dopiero w niskiej temperaturze, co jest związane z dużą sztywnością cząsteczek tego związku (rys. 7). Natomiast cząsteczki sferokrzemianu POSS-BAFKU są bardziej elastyczne, co skutkuje pojawieniem się dodatkowego procesu już w temp. ok. 60 °C (rys. 8).

Charakter i czas relaksacji procesów w niskiej temperaturze również jest nieco odmienny w przypadku obu materiałów. Aby szczegółowo określić parametry poszczególnych procesów, wykonano dopasowanie do danych doświadczalnych funkcji Havriliaka-Negami (HN) z uwzględnieniem przewodnictwa stałoprądowego [18]:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = -i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega^s} + \sum_k \frac{\Delta \varepsilon_k}{(1 + (i\omega\tau_k)^{\alpha_k})^{\beta_k}} \quad (1)$$

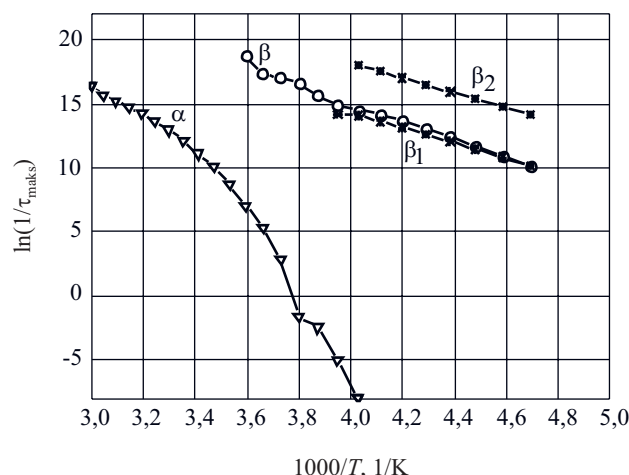
gdzie:  $\varepsilon^*$  – zespolona przenikalność dielektryczna,  $\sigma_0$  – przewodnictwo stałoprądowe (DC),  $s \leq 1$  – parametr opisujący nieliniowe efekty dla przewodnictwa,  $\varepsilon_0$  – przenikalność elektryczna próżni,  $\omega = 2\pi f$  – częstość kołowa,  $\varepsilon_\infty$  – przenikalność przy częstotliwości dążącej do nieskończoności,  $\Delta\varepsilon$  – różnica pomiędzy przenikalnością elektryczną w warunkach niższych i wyższych częstotliwości z zakresu rozważanego procesu relaksacyjnego,  $\tau$  – czas relaksacji,  $\alpha$  i  $\beta$  – parametry opisujące kształt procesu relaksacyjnego.

Przykładowe dopasowanie w temp. 0 °C dla materiału POSS-BAFKU pokazano na rys. 9. Proces relaksacyjny w przypadku tego sferokrzemianu, pojawiający się



Rys. 9. Przykład dopasowania funkcją Havriliaka-Negami doświadczalnych danych dielektrycznych POSS-BAFKU, w temp. 0 °C

Fig. 9. Exemplary fitting of Havriliak-Negami function to the experimental data for POSS-BAFKU at the temperature of 0 °C



Rys. 10. Zależność logarytmu czasu relaksacji ( $\tau$ ) od odwrotności temperatury dla obserwowanych procesów relaksacyjnych otrzymanych pochodnych POSS-BAFKP i POSS-BAFKU

Fig. 10. Logarithm of relaxation time ( $\tau$ ) versus inverse temperature for relaxation processes observed in POSS-BAFKP and POSS-BAFKU derivatives

w wyższej temperaturze, jest widoczny w szerokim zakresie od 60 °C aż do -25 °C, gdzie gwałtownie zanika. Charakter procesu sugeruje, że jest to przemiana  $\alpha$  związana z zeszkleniem materiału (rys. 8, 10). W niższej temperaturze obserwuje się ponadto przemianę  $\beta$  związaną z ruchliwością grup polarnych. Dla tego procesu można wyznaczyć energię aktywacji, która wynosi 0,6 eV (rys. 10). W przypadku pochodnej POSS-BAFKP, relaksacje są widoczne tylko w niskiej temperaturze (rys. 7, 10). Co ciekawe, są to dwa nakładające się na siebie procesy, oznaczone jako  $\beta_1$  oraz  $\beta_2$ . Zwraca uwagę również fakt, że relaksacja pojawia się dokładnie przy tych samych wartościach temperatury, co w sferokrzemianie POSS-BAFKU. Oznacza to, że występujące w obu związkach grupy polarne mają podobną ruchliwość w niskiej temperaturze. Wyznaczone dla procesów  $\beta_1$  oraz  $\beta_2$  energie aktywacji są bardzo podobne i wynoszą 0,5 eV.

## PODSUMOWANIE

Otrzymano dwa nowe, stabilne termicznie do ponad 300 °C, multiestry sferokrzemianowe – POSS-BAFKP i POSS-BAFKU. Są to homologi, różniące się długością łańcuchów alifatycznych, łączących azobenzenowe grupy mezogeniczne z krzemotlenową klatką POSS. Tylko jeden z otrzymanych produktów, POSS-BAFKU z dłuższym łącznikiem alifatycznym, ma właściwości ciekłokrystaliczne, co sugeruje, że odpowiednia długość łącznika umożliwi regularne, uporządkowane ułożenie grup mezogenicznych i w konsekwencji powstanie fazy ciekłokrystalicznej w określonym zakresie temperatury. Możliwość potencjalnego zastosowania zsyntezowanych pochodnych zwiększa obecność w ich strukturze grupy azowej, dzięki odwracalności izomeryzacji *cis-trans* tej grupy łatwo inicjowanej, np. działaniem światła o wybra-

nej długości fali, i dzięki różnicy w ułożeniu przestrzennym tych dwóch postaci izomerycznych. Zsyntezowane materiały można wykorzystać w produkcji optycznych urządzeń pamięci masowej i w elektrooptyce [15].

*Badania realizowane w ramach Projektu Nr POIG.01.03.01-30-173/09-00 w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka. Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.*

#### LITERATURA

- Mehl G. H., Saez I. M.: *Appl. Organomet. Chem.* 1999, **13**, 261.
- Kuo S.-W., Chang F.-C.: *Prog. Polym. Sci.* 2011, **36**, 1649.
- Janowski B., Pielichowski K.: *Polimery* 2008, **53**, 87.
- Kreuzer F.-H., Maurer R., Spes R.: *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* 1991, **50**, 215.
- Zhang C. X., Bunning T. J., Laine R. M.: *Chem. Mater.* 2001, **13**, 3653.
- Kim K.-M., Chujo Y.: *Polym. Bull.* 2001, **46**, 15.
- Cui L., Collet P., Xu G., Zhu L.: *Chem. Mater.* 2006, **18**, 3503.
- Keith C., Dantlgraber G., Reddy R. A., Baumeister U., Prehm M., Hahn H., Lang, H., Tschierske C.: *J. Mater. Chem.* 2007, **17**, 37961.
- Karahaliou P. K., Kouwer P. H. J., Meyer T., Mehl G. H., Photinos D. J.: *Soft Matter* 2007, **3**, 857.
- Pan Q., Chen X., Fan X., Shen Z., Zhou Q.: *J. Mater. Chem.* 2008, **18**, 3481.
- Van-Quynh A., Sebastião P. J., Wilson D. A., Mehl G. H.: *Eur. Phys. J. E* 2010, **31**, 275.
- Kaneko K., Mandai A., Heinrich B., Donnio B., Hanasaki T.: *Chem. Phys. Chem.* 2010, **11**, 3596.
- Wang X., Cho C. M., Say W. Y., Tan A. Y. X., He C., Chan H. S. O., Xu J.: *J. Mater. Chem.* 2011, **21**, 5248.
- Białecka-Florjańczyk E., Sołtysiak J. T.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2011, **448**, 28.
- Miniewicz A., Girones J., Karpinski P., Mossety-Leszczak B., Galina H., Dutkiewicz M.: „Azo-functionalized POSS nanoparticle and its photochromic and nonlinear optical properties when doped to nematic liquid crystal” wysłane do *J. Phys. Chem. C*.
- Kim K.-M., Chujo Y.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001, **39**, 4035.
- Pan Q., Gao L., Chen X., Fan X., Zhou Q.: *Macromolecules* 2007, **40**, 4887.
- Havriliak S., Negami S.: *Polymer* 1967, **8**, 161.

Otrzymano 4 III 2013 r.

### W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- S. Penczek, J. Pretula, P. Lewiński — Polimery z odnawialnych surowców, polimery biodegradowalne
- T. Sakai — Technologia wytlaczania ślimakowego — przeszłość, terażniejszość i przyszłość (*j. ang.*)
- K. Jelonek, J. Kasperczyk — Poliestyry i poliestrowęgłany w systemach kontrolowanego uwalniania leków. Cz. II. Implantowane systemy polimerowe (*j. ang.*)
- J. Łopacka — Nanocząstki wykorzystywane w celu poprawy właściwości fizycznych kompozytów polimerowych stosowanych jako materiały opakowaniowe do żywności
- K. Milczewska — Charakterystyka kompozycji polimerowych za pomocą technik chromatograficznych i niechromatograficznych (*j. ang.*)
- A. Mehta, G. Tembe, P. Parikh, G. Mehta — Badanie polimeryzacji etylenu katalizowanej za pomocą homogenicznych lub osadzonych na nośniku silseskwioksanowym katalizatorów będących kompleksami tytanu(IV) (*j. ang.*)
- İ. Kaya, Ş. Keskin — Synteza i charakterystyka multifunkcyjnych polifenoli otrzymywanych z dihydroksyfenylenowych zasad Schiffa (*j. ang.*)
- S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, Z. Špitalský, J. Mosnacek, E. Janus, Z. Rostanec — Wpływ dodatku ekspandowanego grafitu (EG) na przebieg syntezy i charakterystykę poli(tereftalanu etylenu) modyfikowanego 1,4-cykloheksanodimetanolem (PETG)
- R. Lach, P. Hutař, P. Veselý, E. Nezbedová, Z. Kněsl, T. Koch, C. Bierögel, W. Grellmann — Ocena za pomocą metody wciskania wgłębniaka lokalnych właściwości mechanicznych złączy części wykonanych z materiałów polimerowych (*j. ang.*)
- K. Formela, M. Cysewska, J. Haponiuk, A. Stasiak — Wpływ szybkości dozowania oraz sił ścinających na proces dewulkanizacji rozdrobnionych odpadów gumowych prowadzony przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej (*j. ang.*)
- R. Steller — Nowe modele cieczy lepkich oparte na równaniu Carreau
- M. Dobrzyńska-Mizera, M. Barczewski, B. Dudzic, T. Sterzyński — Ocena wpływu szybkości chłodzenia na przebieg nieizotermicznej krystalizacji izotaktycznego polipropylenu modyfikowanego pochodną sorbitolu i silseskwioksanem (*j. ang.*)