

УДК 541.64:539.107

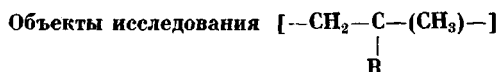
**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ
С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ**

*Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П.,
Фрейдзон Я. С., Харитонов А. В., Шибачев В. П.*

Исследована молекулярная подвижность в разбавленных растворах эфиров поли- ω -метакрилоилоксикарбоновых кислот. Обнаружено два процесса релаксации дипольной поляризации в данных системах. Показано, что процесс, связанный с подвижностью концевых полярных групп, может быть использован при анализе внутримолекулярного структурирования. Выявлено влияние длины алифатической «развязки» и строения концевой группы в боковой цепи на внутримолекулярную подвижность макромолекул.

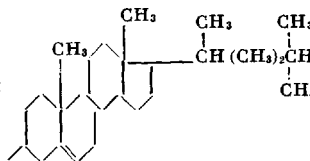
Широкое развитие работ посвященных синтезу и изучению свойств термотропных жидкокристаллических полимеров на основе гребнеобразных полимеров [1], ставит вопросы, связанные с детальным изучением их внутримолекулярной организации. В связи с этим значительный интерес представляет изучение внутримолекулярной подвижности полимеров с мезогенными группами, наличие которых предопределяет возможность реализации жидкокристаллической структуры.

В настоящей работе представлены результаты исследования релаксации дипольной поляризации гребнеобразных полимеров метакрилового ряда, содержащих мезогенные холестериновые группы, связанные с основной цепью последовательностью метиленовых звеньев разной длины ($n =$



Полимер	Строение боковой группы R
ПМА-10	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$
ПММ-10	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$
ПЦМ-10	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$
ПХМ-5	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{COOChol}^*$
ПХМ-10	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOChol}^*$
ПХМ-14	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_{14}\text{COOChol}^*$

* Chol — холестериновый радикал



Примечание. ПХМ-5, ПХМ-10 и ПХМ-14 — холестериновые эфиры поли- ω -метакрилоилоксипропановой, оксиундекановой и оксипентадекановой кислот соответственно.

$= 5, 10, 14$). Кроме того, для сравнительной оценки кинетических свойств полимеров, образующих и не образующих мезофазу, было изучено диэлектрическое поведение в растворе полимеров, не содержащих мезогенные группы — полидецилметакрилата (ПМА-10) и метилового и петилового эфиров поли- ω -метакрилоилоксиундекановой кислоты (ПММ-10 и ПЦМ-10 соответственно).

Строение боковых групп R, исследованных в работе, полимеров метакрилового ряда совместно с их сокращенным наименованием показано в таблице.

Синтез полимеров описан в работах [2, 3]. Параметры молекулярной подвижности полярных групп полимерной цепи получали при исследовании релаксации дипольной поляризации растворов в толуоле в интервале температур $-40 - 100^\circ$. При измерении фактора диэлектрических потерь ϵ'' и диэлектрической проницаемости ϵ' использовали прибор Е 4-7 в диапазоне частот $5 \cdot 10^4 - 10^7$ Гц. Времена релаксации дипольной поляризации определяли по температурно-частотным зависимостям фактора потерь из соотношения $\tau = 1/2\pi f_{\text{макс}}$, где $f_{\text{макс}}$ — частота, при которой f проходит через максимум.

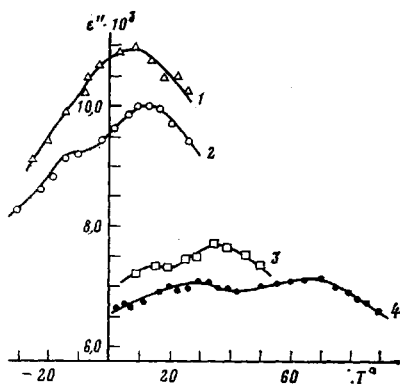


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость ϵ'' от температуры для растворов ПМА-10 (1), ПММ-10 (2), ПЦМ-10 (3), ПХМ-10 (4) в толуоле ($f=7$ МГц)

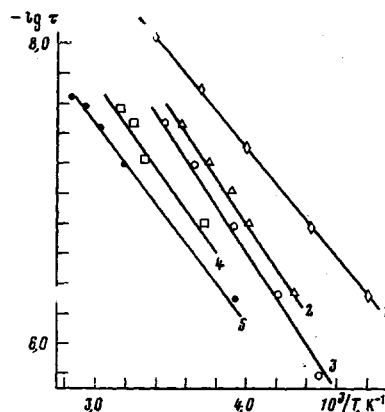


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость времени релаксации от температуры высокотемпературного процесса для ПМА-1 (4%) (1); ПМА-10 (3%) (2); ПММ-10 (3,4%) (3); ПЦМ-10 (2,6%) (4); ПХМ-10 (3,76%) (5). В скобках указана концентрация растворов полимеров в толуоле

При исследовании релаксации дипольной поляризации изученных в данной работе гребнеобразных полиэфилов оксикарбоновых кислот необходимо учитывать сложную структуру боковых цепей, включающих две полярные группы, разделенные длинным углеводородным участком. Наиболее полная информация о механизме молекулярной подвижности в этом случае может быть получена при использовании модельного подхода, т. е. совместного анализа диэлектрического поведения ряда модельных систем.

На рис. 1 приведены зависимости фактора диэлектрических потерь от температуры на частоте 7 МГц для гребнеобразных полимеров с углеводородной развязкой из десяти единиц ($n=10$). Три полимера (ПММ-10, ПЦМ-10 и ПХМ-10) при наличии двух полярных групп в боковой цепи отличаются конечным радикалом (CH_3 , $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ и холестеринный радикалы). Здесь же приведена зависимость ϵ'' от температуры для гребнеобразного полимера с одной боковой полярной группой и углеводородным радикалом той же длины (ПМА-10). Из рис. 1 видно, что в ПМА-10 наблюдается только один процесс релаксации дипольной поляризации. В то же время для полимеров ПММ-10, ПЦМ-10 и ПХМ-10 в данном частотно-температурном интервале фиксируется два процесса.

Механизм молекулярной подвижности в гибкоцепных полимерах с одной полярной группой в боковой цепи определяется движением этой группы с прилегающим к ней участком главной цепи [4]. Этот процесс имеет место в ПМА-10. Введение второй полярной группы с метильным радикалом на конце цепи (ПММ-10) приводит к появлению второго релаксационного процесса. Один из них наблюдается в той же области температур, что и процесс в ПМА-10. Это позволяет связать его с движением полярной группы, непосредственно примыкающей к главной цепи (как и в ПМА-10). Небольшое смещение $\epsilon''_{\text{макс}}$ к высоким температурам в ПММ-10 по сравнению с ПМА-10 обусловлено более сложным строением

всей боковой цепи. Второй процесс в области низких температур характеризуется меньшими временами релаксации и поэтому может быть отнесен к подвижности концевой полярной группы, движение которой становится автономным благодаря гибкой углеводородной развязке.

При изменении структуры боковой цепи за счет введения цетилового или холестеринового радикалов (ПЦМ-10 или ПХМ-10) наблюдается также два процесса релаксации дипольной поляризации.

Таким образом, наличие в боковых цепях гребнеобразных полимеров двух полярных групп, разделенных метиленовой последовательностью, позволяет наблюдать еще один тип внутримолекулярного движения, непосредственно связанный с концевыми группами боковых цепей.

При сопоставлении температурного положения $\varepsilon''_{\text{макс}}$ для данных полимеров видно, что при последовательном усложнении структуры боковой цепи времена релаксации дипольной поляризации обоих процессов увеличиваются, т. е. как движение полярной группы, непосредственно примыкающей к главной цепи, так и движение второй концевой полярной группы зависят от строения всей боковой цепи. Это обстоятельство позволяет использовать изменение параметров обоих процессов при исследовании внутримолекулярной организации.

Рассмотрим с этой точки зрения влияние введения концевой холестериновой группы на параметры высокотемпературного процесса, связанного с движением полярной группы, примыкающей к главной цепи. Это явление иллюстрирует рис. 2, где приведены зависимости времени релаксации от температуры для ПМА-10, ПММ-10, ПЦМ-10 и ПХМ-10. Для сравнения здесь же дана зависимость τ от температуры для первого гомолога ряда — линейного ПМА-1 [5]. Видно, что последовательное усложнение структуры бокового радикала приводит к изменению времени релаксации более чем на порядок при переходе от линейного ПМА-1 к гребнеобразному холестеринсодержащему ПХМ-10. Ниже приведены значения времени релаксации дипольной поляризации высокотемпературного процесса при 25° для полимеров метакрилового ряда.

Полимер	ПМА-1	ПМА-10	ПММ-10	ПЦМ-10	ПХМ-10
τ , нс	4,5	9,0	16,0	36,0	63,0

Видно, что значения τ в ПХМ-10 увеличиваются до 63,0 нс по сравнению с 4,5 нс для ПМА-1. Это увеличение τ свидетельствует о большей внутримолекулярной корреляции и ориентационном порядке боковых цепей в ПХМ-10. Сопоставление этих данных с результатами, представленными на рис. 2, позволяет оценить вклад различных структурных фрагментов в молекулярную организацию и релаксационное поведение данных полимерных систем. Переход от ПМА-1 к ПМА-10 демонстрирует влияние удлинения бокового алкильного радикала, что сопровождается изменением времени релаксации в 2 раза. Это обстоятельство связано с появлением ориентационного порядка, обусловленного взаимодействием углеводородных радикалов в гребнеобразных полимерах. Структура ПММ-10 является более сложной из-за введения второй полярной группы на конец боковой цепи. Однако длина углеводородного участка здесь та же, что и в ПМА-10. Поэтому увеличение времени релаксации от 9 до 16 нс обусловлено только изменением полярности мономерного звена. Замена метильного радикала на цетильный увеличивает τ более чем в 2 раза. Это обусловлено, по-видимому, дисперсионным взаимодействием концевых углеводородных радикалов, которое приводит к образованию физических узлов, связывающих в определенной степени движение всех фрагментов боковых цепей, включая и полярную группу, примыкающую к главной цепи. Наиболее заметным это явление становится при введении в боковую цепь объемного холестеринового радикала. Замена группы CH_3 на холестеринный радикал увеличивает τ от 16 нс в ПММ-10 до 63 нс в ПХМ-10, что может указывать на появление элементов структурного порядка за счет взаимодействия холестеринных радикалов.

Таким образом, изменение структуры конечного участка боковой цепи отражается на подвижности полярной группы, непосредственно примы-

кающей к главной цепи. Особенно заметным это явление становится при наличии внутримолекулярного структурирования концевых групп, которое приводит к взаимосогласованному движению всех элементов цепи.

Естественно, однако, что образование элементов структуры за счет внутримолекулярной организации холестеринových радикалов должно в большей степени влиять на подвижность концевой полярной группы, чем на движение полярной группы, примыкающей к главной цепи, которое анализировалось выше по параметрам высокотемпературного процесса. Поэтому более полная информация о внутримолекулярном структурировании концевых групп может быть получена из анализа времен релак-

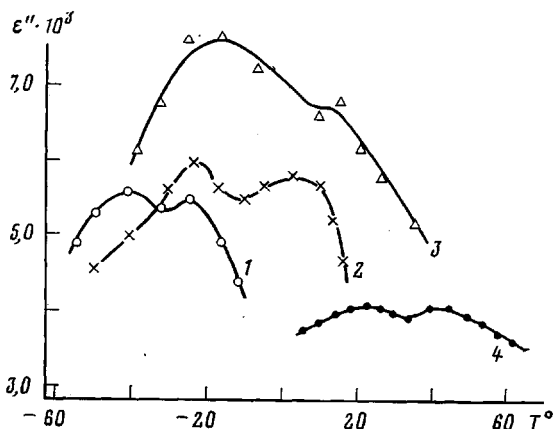


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость ϵ'' от температуры растворов ПХМ-5 (1, 2) и ПХМ-14 (3, 4) при частотах 0,5 (1), 1,5 (2) и 3,8 МГц (3, 4)

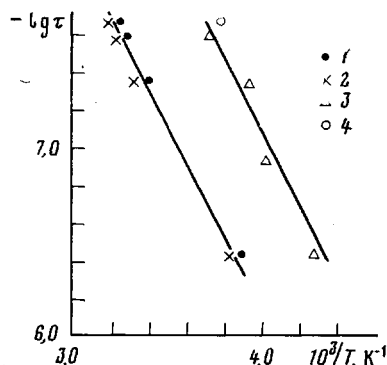


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость времени релаксации τ от температуры низкотемпературного процесса для ПХМ-10 (1), ПХМ-14 (2), ПХМ-5 (3) и ПХМ-10 (4)

зации второго низкотемпературного процесса, связанного с движением полярной группы, непосредственно примыкающей к холестеринovому радикалу.

Действительно, сопоставление времен релаксации дипольной поляризации низкотемпературного процесса ПММ-10 и ПХМ-10 показывает, что происходит изменение τ в этом случае более чем в 10 раз. Для ПММ-10 при температуре -10° значение $\tau=20$ нс, а для ПХМ-10 в тех же условиях $\tau=280$ нс. Другими словами введение холестеринovого радикала в боковую цепь более эффективно влияет на изменение параметров низкотемпературного процесса, чем высокотемпературного. Замена метильного радикала на холестеринovый приводит к более резкому уменьшению молекулярной подвижности концевой полярной группы, непосредственно связанной с холестеринovым радикалом. Это обстоятельство указывает на образование элементов структурного порядка за счет организации холестеринovых радикалов.

Таким образом, наличие низкотемпературного процесса релаксации дипольной поляризации в полимерах данной структуры позволяет более четко фиксировать явление агрегирования концевых холестеринovых радикалов, что определяется их непосредственной близостью к полярной группе, движение которой обуславливает этот процесс.

Известно, что взаимодействие холестеринovых радикалов с образованием элементов структуры связывают с их удаленностью от основного макромолекулярного хребта. В этом случае возникает вопрос, в какой мере существенна длина углеводородного участка в боковой цепи, отделяющего холестеринovый радикал от главной полимерной цепи. Это явление можно проанализировать, сопоставляя результаты для холестеринovосодержащих полимеров с различной углеводородной развязкой. На рис. 3 представлены температурно-частотные зависимости ϵ'' холестеринovосодер-

жащих полимеров с углеводородной развязкой $n=5$ и 14. Видно, что для этих полимеров наблюдаются процессы релаксации дипольной поляризации, также связанные с подвижностью двух полярных групп (низко- и высокотемпературный процессы). При этом температурное положение $\epsilon_{\text{макс}}''$ этих процессов зависит от длины углеводородной развязки. Особенно заметно это явление для низкотемпературного процесса, связанного с подвижностью концевой полярной группы.

На рис. 4 приведена зависимость времени релаксации дипольной поляризации низкотемпературного процесса для ПХМ-5, ПХМ-10, ПХМ-14. Здесь же для сравнения дано значение времени релаксации этого же процесса при температуре -10° для полимера без холестериновой группы ПММ-10. Ниже приведены значения τ для данных полимеров.

Полимер	ПММ-10	ПХМ-5	ПХМ-10	ПХМ-14
τ , нс при -10°	20	30	280	280

Из представленных данных и из рис. 4 видно, что длина углеводородной развязки играет существенную роль в процессе формирования внутримолекулярной структуры холестериновых радикалов. Для полимера ПХМ-5, у которого холестериновый радикал расположен значительно ближе к полимерной цепи, величина τ низкотемпературного процесса почти на порядок меньше, чем в полимерах с длинной углеводородной развязкой. Важно отметить и то обстоятельство, что при достаточно длинной развязке ($n=10$) дальнейшее изменение n до 14 уже не влияет на значение τ . Малое значение времени релаксации процесса, связанного с движением концевой полярной группы с холестериновым радикалом в ПХМ-5, а также близость его к величине τ в ПММ-10, в котором отсутствуют элементы структурирования, свидетельствует о меньшей степени молекулярного порядка в организации концевых групп в этом полимере, чем в ПХМ-10 и ПХМ-14. Это хорошо согласуется с результатом исследования дипольных моментов данных полимеров [6]. Меньшее значение корреляционного параметра $g=0,3$ для ПХМ-5, чем для ПХМ-14 ($g=0,6$), свидетельствовало о большем пространственном разделении боковых цепей ПХМ-5, что исключает возможность взаимодействия концевых холестериновых радикалов на внутримолекулярном уровне. В противоположность этому структура боковых цепей ПХМ-14 из-за длинной развязки является более лабильной, что предопределяет возможность подстраивания холестериновых радикалов и тем самым способствует образованию внутримолекулярной структуры.

Таким образом, из исследования внутримолекулярной подвижности в гребнеобразных полимерах следует, что наличие холестериновых групп на концах боковых цепей способствует внутримолекулярной организации. Существенную роль в этом явлении играет длина углеводородной развязки, которая определяет условия внутреннего вращения в боковых цепях и тем самым регулирует процесс взаимной организации холестериновых групп. Следует отметить при этом, что наиболее полная информация в этом направлении может быть получена из анализа низкотемпературного процесса релаксации дипольной поляризации, который отражает движение конечной полярной группы, непосредственно примыкающей к холестеринному радикалу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плагз Н. А., Шибасев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
2. Шибасев В. П., Харитонов А. В., Фрейдзон Я. С., Плагз Н. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1849.
3. Харитонов А. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1980, с. 40.
4. Готлиб Ю. Я. В кн.: Релаксационные явления в полимерах. М.: Химия, 1972.
5. Буриштейн Л. Л., Малиновская В. П., Миловская Е. Б., Копп Е. П., Скворцович Э. П. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 1, с. 3.
6. Борисова Т. И., Буриштейн Л. Л., Степанова Т. П., Харитонов А. В., Фрейдзон Я. С., Шибасев В. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2.III.1981

INTRAMOLECULAR MOBILITY OF POLYMERS WITH MESOGENIC
GROUPS IN SIDE CHAINS

*Borisova T. I., Burshtein L. L., Stepanova T. P.,
Freidzon Ya. S., Kharitonov A. V., Shibaev V. P.*

S u m m a r y

The molecular mobility in dilute solutions of poly- α -methacryloyl oxycarboxylic esters has been studied. Two processes of the relaxation of dipole polarization in these systems were discovered. The process related with mobility of end polar groups could be used for analysis of intramolecular structurization. The effect of the length of the aliphatic residue and of the structure of the end group in a side chain on the intramolecular mobility of macromolecules was shown.
