

УДК 541.64:539.2

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПОЛИМЕРАХ
С АРОМАТИЧЕСКИМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ
В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ**

**Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П.,
Краснер Л. В., Константинов И. И., Америк Ю. Б.**

В диапазоне звуковых частот при температурах ниже стеклообразного перехода проведено исследование параметров диэлектрической релаксации двух полимеров метакрилового ряда с боковыми мезогенными группами из класса фенилбензоатов. При изучении этих полимеров в блочном состоянии обнаружено несколько процессов релаксации дипольной поляризации, которые могут быть отнесены к подвижности различных кинетических единиц в пределах боковой группы. Изучение внутримолекулярной подвижности полимеров в растворе показало наличие структурной упорядоченности в расположении боковых групп.

Образование жидкокристаллического состояния в полимерах при наличии в макромолекулах мезогенных групп связано с динамическими свойствами макроцепей. Конформационные и межмолекулярные подстройки, необходимые для достижения пространственной упорядоченности жидкокристаллического типа, могут реализоваться только в процессе теплового движения соответствующих участков цепей. В связи с этим установление механизмов мезофазных переходов требует исследования локальных и сегментальных форм движения макроцепей. Изучение релаксации дипольной поляризации холестеринсодержащих производных акриловых и метакриловых рядов показало, что информация о кинетических предпосылках к структурированию может быть получена уже на уровне разбавленного раствора полимера [1].

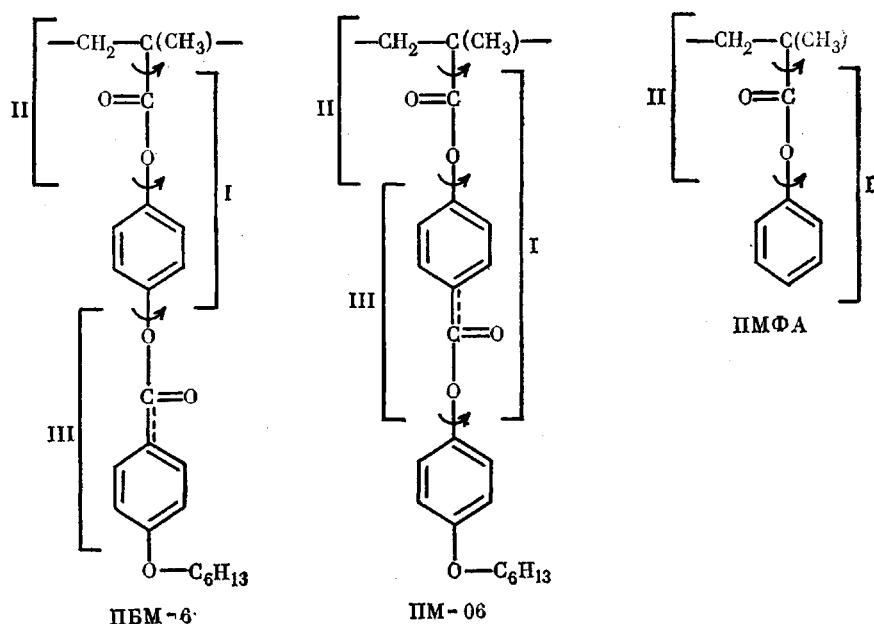
В данной работе методом релаксации дипольной поляризации исследована молекулярная подвижность в гребнеобразных полимерах с мезогенными группами в боковой цепи в блочном состоянии и в растворе. Объектами исследования были выбраны поли-*n*-метакрилоилоксифениловый эфир *n*-*n*-гексилоксибензойной кислоты (ПМБ-6) и поли-*n*-*n*-гексилоксифениловый эфир *n*-метакрилоилоксибензойной кислоты (ПМ-06), а также использованный в качестве модельного соединения полифенилметакрилат (ПФМА) (см. схему стр. 2123).

Мономеры МБ-6 и М-06 получали взаимодействием хлорангидрида *пара*-замещенной бензойной кислоты с соответствующим *пара*-замещенным фенолом нагреванием при 80° в растворе в сухом бензоле в токе азота. Очистку соединений проводили хроматографированием через слой Al₂O₃ с последующей перекристаллизацией из раствора в ацетоне (МБ-6) или в метаноле (М-06).

Полимеры получали радикальной полимеризацией МБ-6 и М-06 в растворе в диоксане ($[M]=0.2$ моль/л) при 60° в течение 6 ч с перекисью бензоила ($[I]=0.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Полимеры выделяли из реакционной среды осаждением в ацетоне (ПМБ-6) или метаноле (ПМ-06); выход 75–80%.

Значения T_g для ПМБ-6, ПМ-06 и ПФМА составляли соответственно 154, 115 и 127° [2]. Измерения диэлектрических параметров в блоке проводили в диапазоне частот 10^2 – $3 \cdot 10^5$ Гц с помощью моста TR-9701 в интервале температур –80° до T_g . Образцы в виде пленок толщиной 150–200 мкм и диаметром 30–40 мм получали прессованием при 20° и давлении 100 атм, затем прогревали до 240°.

Параметры молекулярной подвижности при исследовании в растворах определяли из частотно-температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрических потерь в диапазоне температур –90–100° и частот 10^4 – 10^7 Гц. Измерения проводили на приборе типа Е4-7 с использованием ячейки, описанной ранее [3]. Концентрация полимера в растворе не превышала 3%.



Результаты диэлектрических измерений ПМБ-6 и ПМ-06 в блочном состоянии приведены на рис. 1. Из представленных данных видно, что оба полимера в стеклообразном состоянии характеризуются множественностью релаксационных переходов: для каждого из них наблюдается по три области, где $\text{tg } \delta$ проходит через максимум. Молекулярное отнесение обнаруженных релаксационных процессов целесообразно провести с привлечением аналогичных зависимостей для полимера более простой структуры — атактического ПФМА.

В структурных формулах монозвена всех трех полимеров можно выделить связи, вращение относительно которых является диэлектрически активным, т. е. сопровождается изменением ориентации дипольного момента полярных групп (эти связи отмечены стрелками в структурных формулах исследованных полимеров).

Для ПФМА, несмотря на то что молекула этого полимера содержит только одну полярную группу (COO), в стеклообразном состоянии наблюдаются две области диэлектрической поляризации (-60 — -80° и вблизи 80°), не считая четко выраженного диэлектрического процесса, связанного с переходом через T_g (α -процесс, 150 — 160°).

Ступенчатость поляризации в стеклообразном состоянии означает, что внутреннее вращение относительно каждой из выделенных связей вызывает ориентацию дипольного момента группы СОО. Сравнительная простота строения боковой цепи позволяет утверждать, что поляризация происходит при тепловом движении двух кинетических единиц, одна из которых содержит группу СОО и фенильный радикал, а вторая — ту же группу СОО и, возможно, смежные углеродные атомы основной цепи, способные к локальной подстройке на фоне замороженной конформации основной цепи. (В структурной формуле ПФМА эти кинетические единицы обозначены соответственно I и II.)

Вопрос о соотнесении кинетических единиц с определенной областью диэлектрического перехода может быть решен при сопоставлении данных для ПФМА и двух других систем — полимеров ПМБ-6 и ПМ-06. Несмотря на плохое разрешение низкотемпературной области диэлектрических потерь в ПФМА, видно, что значения времен релаксации в этой области локализуются вблизи кривой $\lg \tau - 1/T$ для ПМБ-6 (рис. 2). В то же время при переходе к ПМ-06 указанная область сдвигается к высоким температурам ($-20 - 0^\circ$) по сравнению с интервалом $-80 - -40^\circ$, т. е. соответствующее движение оказывается более заторможенным. Энергия активации поляризации возрастает при этом от 46 до 63 кДж/моль. При-

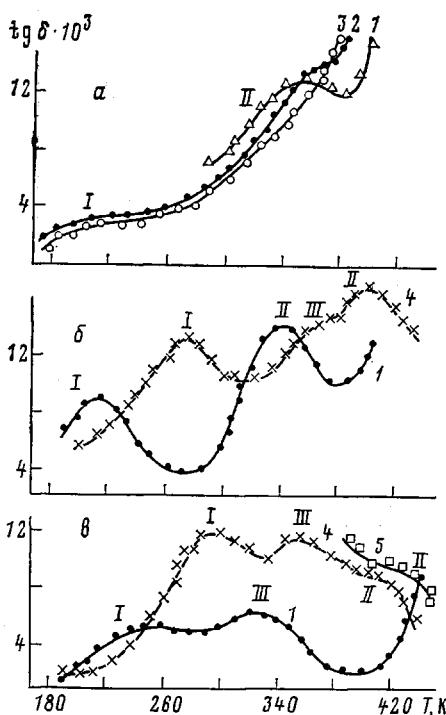


Рис. 1

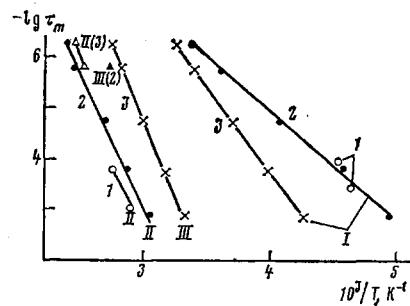


Рис. 2

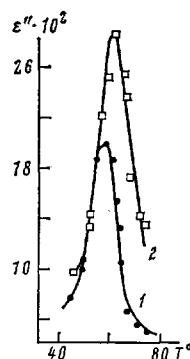


Рис. 3

Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ процессов I–III для ПФМА (а), ПМБ-6 (б) и ПМ-06 (в) при частоте измерений 0,2 (1), 1 (2), 10 (3), 100 (4) и 300 кГц (5)

Рис. 2. Зависимость логарифма времени релаксации от обратной температуры для процессов I–III для ПФМА (1), ПМБ-6 (2) и ПМ-06 (3)

Рис. 3. Зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' от температуры для раствора ПМБ-6 в толуоле при частотах $1,5 \cdot 10^6$ (1) и $3,8 \cdot 10^6$ Гц (2)

веденные факты можно объяснить, если предположить, что область $\text{tg } \delta$ при низких температурах связана в ПФМА с подвижностью фенильного радикала в совокупности с COO (кинетическая единица I). По аналогии с этим соответствующий процесс в ПМБ-6 можно также приписать участку, обозначенному скобкой I. Дополнительную заторможенность низкотемпературного движения в ПМ-06 следует отнести, по-видимому, за счет большей протяженности кинетической единицы. Причиной удлинения следует считать гибридизацию связи между фенильным радикалом и второй полярной группой COO, что делает невозможным внутреннее вращение относительно этой связи.

Предложенное определение кинетических единиц типа I подразумевает достаточно свободное вращение относительно связей CO — фенил, которое обеспечивает независимость движения обоих фенильных колец в рассматриваемых полимерах. Это следует считать фактором, облегчающим пространственную укладку фенильных колец с реализацией наиболее выгодной энергии дисперсионных взаимодействий, и образование упорядоченных, в частности жидкокристаллических, структур в боковых цепях.

Для всех трех полимеров наблюдалась область диэлектрической релаксации, которая может быть однозначно приписана подвижности группы COO, смежной с основной цепью (кинетическая единица II). В ПФМА и ПМБ-6 при частоте 1 кГц она локализуется вблизи 70–90°, для ПМ-06 разрешение процесса имеет место только при высоких частотах (100–300 кГц, ~140°). Энергия активации, определенная по наклону зависимости $\lg \tau - 1/T$ (рис. 2), составляет 104 кДж/моль. Совпадение кинетических параметров релаксации (температуры, времени, энергии активации) для всех трех рассматриваемых полимеров указывает на большую свободу вращения относительно связи CO—фенил, соединяющей группу



COO с первым фенильным радикалом. Можно полагать, что в результате этой свободы вращения граница данной кинетической единицы остается одинаковой во всех трех полимерах, несмотря на изменение строения боковых цепей.

Кривые $\operatorname{tg} \delta(T)$ для ПМБ-6 и ПМ-06 содержат еще одну область диэлектрических потерь ниже стеклообразного перехода. В первом случае ее можно обнаружить только при высоких частотах (100 кГц, 80–90°), а для ПМ-06 она разрешается во всем диапазоне выбранных нами частот. Времена релаксации приведены на рис. 2, энергия активации составляет ~126 кДж/моль. Вновь обращаясь к внутреннему вращению в боковых цепях этих полимеров, можно обсуждать предположение о двух возможных источниках происхождения этого релаксационного перехода. Во-первых, можно рассматривать связь этого процесса с кинетической единицей, обозначенной в формуле скобкой III. По-видимому, она локализуется в пределах жесткой (из-за частичной двоесвязанности) группировки фенильный радикал — COO. В этом случае особого внимания заслуживают относительно большие значения энергии активации для подвижности внутри боковой цепи. Это можно принять, полагая, что именно данный участок бокового радикала определяет образование мезоморфной структуры и что его движение является кооперативным из-за сильных взаимодействий между боковыми цепями.

Вторым источником данного релаксационного процесса можно считать подвижность боковой цепочки как целого.

Таким образом, исследования диэлектрической релаксации полимеров, боковая цепь которых содержит ароматические ядра, чередующиеся со сложноэфирными группами, выявляют наличие сложного внутривиненного движения в стеклообразном состоянии.

При изучении релаксации дипольной поляризации в растворах ПМБ-6 и ПМ-06 были также обнаружены процессы, обусловленные подвижностью боковых цепей. На рис. 3 представлены температурно-частотные зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' для раствора ПМБ-6 в толуоле ($\omega_2=3,3\%$). Из рисунка видно, что в растворах ПМБ-6 наблюдается релаксация дипольной поляризации вблизи 60–70°.

Сопоставление τ для ПМБ-6, ПМ-06 и ПФМА в растворе позволяет получить информацию о влиянии строения боковой цепи на внутримолекулярную подвижность в данных полимерах.

На рис. 4 приведена зависимость времени релаксации от температуры для растворов ПМБ-6, ПМ-06 и ПФМА в толуоле. Видно, что времена релаксации дипольной поляризации в растворе ПФМА значительно ниже, чем для ПМБ-6 и ПМ-06. Так, величина τ для ПФМА при $t=60^\circ$ составляет 2,5 нс, а для ПМБ-6 80 нс. Время релаксации дипольной поляризации для ПФМА имеет значение, характерное для гибкоцепных полимеров винилового ряда, у которых отсутствует внутримолекулярное структурирование [4]. Введение в боковую цепь макромолекулы фрагментов мезогенного типа в ПМБ-6 приводит к возрастанию τ более чем на порядок.

Следует отметить, однако, что для ПМБ-6 толуол является плохим по термодинамическому качеству растворителем. Об этом свидетельствует то обстоятельство, что при температуре ниже 35° раствор переходит в гелеобразное состояние. Это явление фиксируется визуально, а также пу-

тем анализа данных по диэлектрической поляризации (рис. 5). Из рис. 5 видно, что при $T < 35^\circ$ наблюдается аномалия в температурном ходе диэлектрической проницаемости. Как было показано ранее при исследовании гребнеобразных полимеров метакрилового ряда, подобные явления характерны для гелеобразования [5]. Температура гелеобразования для растворов ПМ-06 в толуоле ниже и составляет -20° . Это свидетельствует о том, что толуол в термодинамическом отношении является лучшим растворителем для ПМ-06, чем для ПМБ-6. Как известно [6], ухудшение термодинамического качества растворителя приводит к возрастанию времен релаксации, характеризующих внутримолекулярную подвижность. Этим можно объяснить меньшие времена релаксации дипольной поляризации в ПМ-06 по сравнению с ПМБ-6.

При исследовании оптических и гидродинамических свойств полимеров эфиров алкооксибензойных кислот отмечалось [7], что ухудшение термодинамического качества растворителя приводит к образованию высокой степени внутримолекулярного ориентационного порядка.

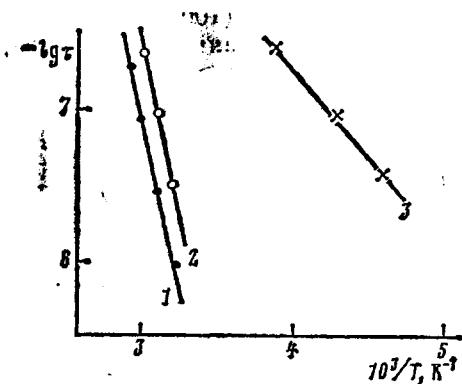


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость логарифма времени релаксации от обратной температуры для растворов в толуоле ПМБ-6 ($\omega_2=3,36\%$) (1), ПМ-06 ($\omega_2=3\%$) (2) и ПФМА ($\omega_2=3,1\%$) (3)

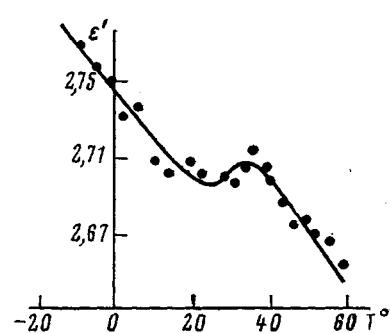


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' от температуры для раствора ПМБ-6 в толуоле ($\omega_2=3,3\%$, $f=5 \cdot 10^4$ Гц)

Исследование релаксации дипольной поляризации в растворах ПМБ-6 и ПМ-06 в толуоле фиксирует в этих условиях определенную внутримолекулярную подвижность боковых полимерных цепей с временами релаксации $\sim 10^{-7} - 10^{-8}$ с в области температур $40 - 80^\circ$.

Таким образом, релаксация дипольной поляризации полимеров, боковые цепи которых содержат ароматические и сложноэфирные группы, указывает на структурообразование на уровне боковых привесков уже в разбавленном растворе. В блочном состоянии эти полимеры обнаруживают множественность локальных форм подвижности в боковых цепях, что можно рассматривать как одно из условий реализации мезоморфных свойств данных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 3.
2. Плотникова Е. И., Гребнева В. С., Константинов И. И., Древаль В. Е., Америк Ю. Б., Виноградов Г. В. В кн.: Тез. I Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 21.
3. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П., Миловская Е. Б., Замойская Л. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 783.
4. Готлиб Ю. Я. В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1972, с. 283.
5. Артюхов А. И., Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Дмитроценко Д. А., Шевелев В. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2552.
6. Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 1, с. 73.
7. Цветков В. Н., Рюмчев Е. И., Константинов И. И., Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 67.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.IV.1983

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

MOLECULAR MOBILITY IN POLYMERS WITH AROMATIC MESOGENIC GROUPS IN SIDE CHAINS

*Borisova T. I., Burshtein L. L., Malinovskaya V. P.,
Krasner L. V., Konstantinov I. I., Amerik Yu. B.*

Summary

The parameters of dielectrical relaxation of two polymers of methacrylic range with side mesogenic groups of phenylbenzoate type have been studied in the sound frequencies range below glass transition temperature. In bulk state several processes of relaxation of dipol polarization are observed which can be related with mobility of various kinetic unities inside the side group. The study of intermolecular mobility of polymers in solution shows the structural ordering in disposition of side groups.