

УДК 541.64:539.28

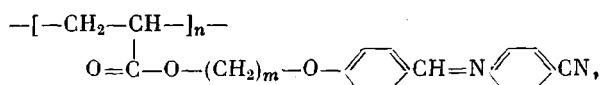
**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАКРИЛАТОВ С АЗОМЕТИНОВЫМИ
МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ**

Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А.,
Тальрозе Р. В., Шибаев В. П.

Дизелектрическое поведение гребнеобразных ЖК-полимеров акрилового ряда с азометиновыми мезогенными группами в боковых цепях изучено в широком интервале температур. Обнаружены релаксационные и фазовые переходы, отнесенные к подвижности определенных кинетических единиц, оценены соответствующие времена релаксации и энергия активации дипольной поляризации.

Большой интерес, проявляемый к изучению структуры и свойств ЖК-гребнеобразных полимеров в электрических и магнитных полях, обуславливает необходимость исследования молекулярной подвижности и релаксационного поведения такого рода полимеров в твердой фазе [1, 2]. Цель данной работы — изучение молекулярной подвижности, релаксационного поведения и фазовых переходов в гребнеобразных полимерах с боковыми цепями, которые включают жесткие мезогенные группы, соединенные с основной цепью посредством полиметиленовых фрагментов (развязок) различной длины.

Начатые нами в этом направлении исследования [3, 4] в данной работе продолжены на примере изучения дизелектрической релаксации в гребнеобразных поликарилатах с азометиновыми группами в боковых цепях. Изучали полимеры следующего строения:



где $m=6$ (ЦШ-6ПА) и 11 (ЦШ-11ПА).

Нитрильные группы, обладая высоким дипольным моментом (4 Д), вносят большой вклад во взаимодействие боковых привесков этих полимеров, повышая тенденцию к структурообразованию в блоке и в растворе. Наличие мезогенных групп в составе макромолекул определяет способность этих полимеров к образованию ЖК-фазы. Длина метиленового фрагмента существенным образом сказывается на структурном типе мезофазы. Так, если полимер ЦШ-6ПА образует нематическую фазу с температурой прояснения 154° , то увеличение длины развязки в полимере ЦШ-11ПА способствует формированию смектического порядка [5—7].

Для исследования фазового и релаксационного поведения указанных полимеров были изучены температурно-частотные зависимости дизелектрических потерь $\text{tg } \delta$ и определены времена релаксации дипольной поляризации, связанной с движением тех или иных участков боковых и главных цепей, включающих полярные группы. Переходы структурного типа, обусловленные полиморфизмом или плавлением мезофазы с образованием изотропного расплава, дизелектрический метод фиксирует по области $\text{tg } \delta_{\max}$, температурное положение которой не зависит от частоты внешнего поля.

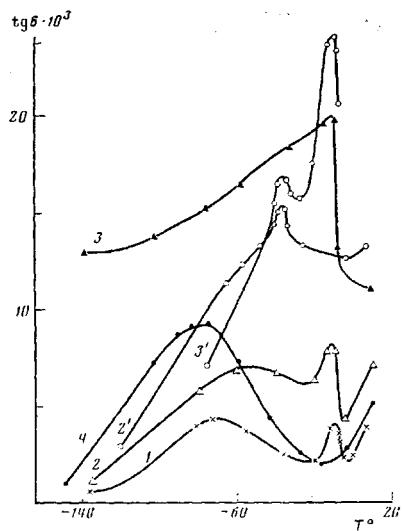


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ ЦШ-6ПА (1–3) и ЦШ-11ПА (4) при частотах 1 (1, 4), 10 (2, 2') и 300 кГц (3, 3'). 1–3 – образцы прогреты до 170°; 2' и 3' – ход после охлаждения

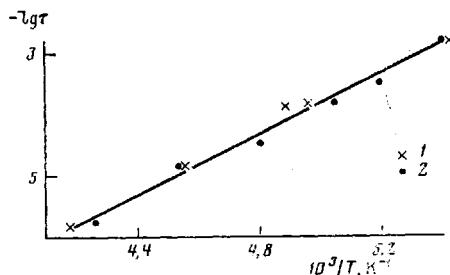


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость времени релаксации локальной дипольной поляризации сложноэфирных групп в ЦШ-6ПА (1) и ЦШ-11ПА (2)

Измерение $\operatorname{tg} \delta$ в зависимости от частоты и температуры проводили в диапазоне частот 30–3·10⁵ Гц при -170 – $+170$ ° с помощью моста емкости и проводимости типа ТР-9701. Синтез полимеров описан в работе [8]. Образцы готовили прессованием при 50° с последующей сушкой в вакууме при 50°. Для измерений использовали пленки толщиной 20–80 мкм и диаметром 20–30 мм. Электродами служила алюминиевая фольга.

Звено ЦШ-6ПА и ЦШ-11ПА содержит в боковой цепи несколько полярных групп: сложноэфирную, смежную с основной цепью, а также простую эфирную, циановую и азометиновую ($-\text{CH}=\text{N}-$). Три последние соосно соединены с двумя ароматическими кольцами, образуя в совокупности жесткую анизодиаметрическую группировку с мезогенными свойствами. Исходя из данных, приведенных в работе [9] для дипольных моментов циансодержащих мономеров, можно утверждать, что дипольный момент мезогенной группировки в рассматриваемых полимерах составляет 5–6 Д на одно монозвено.

Сложноэфирная и мезогенная группы разделены гибкой полиметиленовой связью, что позволяет ожидать независимости их локального движения, а следовательно, и раздельного проявления релаксационных процессов, связанных с ориентационной поляризацией каждой из этих групп. Подобную картину наблюдали для холестериновых эфиров полиметакрилоилоксикарбоновых или полиметакрилоиламинокарбоновых кислот [3].

Действительно, для ЦШ-6ПА и ЦШ-11ПА было обнаружено несколько областей дипольных потерь, которые можно рассматривать как проявление локальных форм движения того или иного участка повторяющегося звена (рис. 1).

При -70 – -80 ° наблюдается релаксационный процесс, который во всем временем релаксации и энергии активации (48 кДж/моль) близок диэлектрическому переходу, связанному с локальным движением сложноэфирной группы в гребнеобразных поликарбонатах и метакарбонатах [10]. Эта область диэлектрических потерь может быть отнесена к аналогичному типу движения групп COO. Во всем диапазоне исследованных температур времена релаксации поляризации сложноэфирных групп совпадают для обоих полимеров (рис. 2). Следует отметить, что наблюдаемые в данных системах времена релаксации и активационные величины, по-видимому, вообще характерны для локального движения полярных групп, ле-

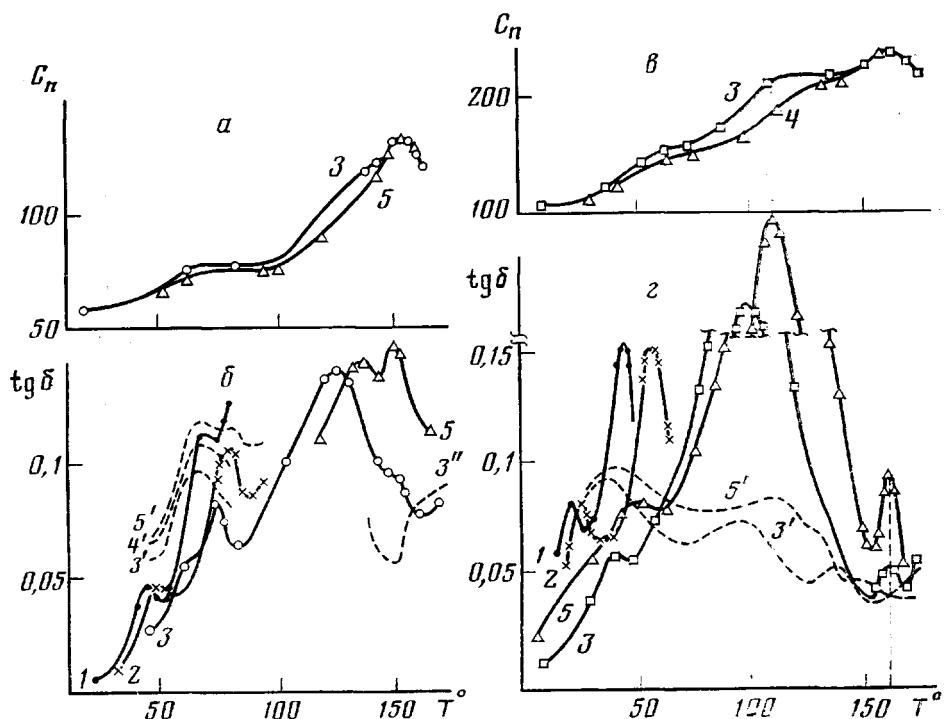


Рис. 3

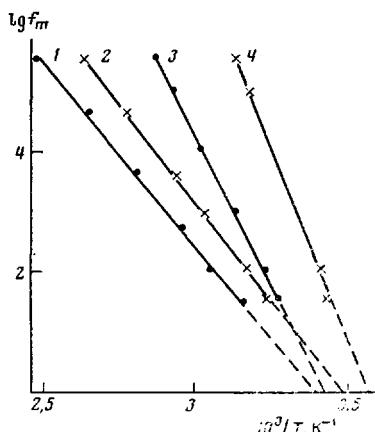


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости емкости C_n (а, в) и $\operatorname{tg} \delta$ (б, г) образцов ЦШ-6ПА (а, б) и ЦШ-11ПА (в, г) при частотах 0.1 (1), 1 (2), 100 (3, 3'', 3'''), 200 (4, 4') и 300 кГц (5, 5'). Штриховые кривые – обратный ход

Рис. 4. Зависимость частоты f_m максимума $\operatorname{tg} \delta$ от обратной температуры для ЦШ-6ПА (1, 2) и ЦШ-11ПА (3, 4): 1, 3 – область релаксации II; 2, 4 – область релаксации I (α -переход)

жащих в основании боковых цепей, если последние закристаллизованы или находятся в ЖК-состоянии. Действительно, в близком температурно-частотном диапазоне, т. е. с близкими временами релаксации и активационными барьерами, происходит ориентационная поляризация амидной группы в поли-*N*-*n*-октадецилакрил- и метакриламидах [11]. Можно полагать, что времена движения полярной группы в основании боковой цепи и их температурная зависимость определяются главным образом ограничениями, которые создаются основной цепью и прилежащими участками боковых цепей.

Сопоставление интенсивности низкотемпературного релаксационного процесса для обоих полимеров показывает, что $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ в ЦШ-11ПА выше в 2 раза, хотя концентрация полярных групп в этом полимере меньше, чем в ЦШ-6ПА. Отсутствие связи между интенсивностью рассматриваемого процесса и числом полярных групп в единице объема формально можно объяснить более высоким эффективным дипольным моментом зве-

на в ЦШ-11ПА, т. е. более высоким значением киркудовского фактора корреляции диполей. Следовательно, внутрицепная корреляция сложноэфирных групп в полимере с 11 метиленовыми группами в боковых цепях более ослаблена, чем при развязке из 6 CH_2 .

Дополнительную ориентационную поляризацию групп COO в основании боковой цепи следует ожидать только при переходе через T_c т. е. с началом сегментального движения основной цепи. В связи с этим все другие переходы релаксационного или структурного типа, лежащие вне области T_c (т. е. вне области α -перехода), можно однозначно приписать ориентационному движению полярных групп, входящих в мезогенный фрагмент звена.

Характерная особенность данного класса полимеров — наличие двух релаксационных процессов, обнаруживаемых выше температуры стеклования (T_g ЦШ-6ПА и ЦШ-11ПА составляет 20 и 10° соответственно [5]). Этим процессам отвечает область 20–80° на графиках температурно-частотных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ и электрической емкости образцов обоих полимеров (рис. 3).

Энергию активации U_1 и U_2 этих процессов определяли по наклону зависимости частоты f_m максимума $\operatorname{tg} \delta$ от обратной температуры (рис. 4). Она оказалась равной 214,2 и 122 кДж/моль для U_1 и U_2 ЦШ-6ПА и 244 и 122 кДж/моль для ЦШ-11ПА.

Для обоих полимеров температура $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ при 1 Гц, рассматриваемая как температура стеклования (определенная динамическим методом) и для процессов I и II близка к T_c , найденной методом термомеханики. Возникает вопрос: какую именно (I или II) область $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ следует связать с переходом через стеклование? Прямых экспериментальных доказательств того или иного отнесения этих областей нет, поэтому для ответа на поставленный вопрос полезно сопоставить соответствующие величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$. Из рис. 3 видно, что для обоих полимеров в области I $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ в 2–3 раза ниже, чем во второй. Это значит, что кинетическая единица, ответственная за поляризацию в области I, имеет значительно более низкий эффективный дипольный момент.

Ранее при изучении диэлектрических явлений в полиакрилатах и метакрилатах, а также хлорзамещенных полимерах тех же рядов, было показано, что при достаточном удалении бокового привеска движение сегментов основной цепи и концевых групп боковых цепей становится взаимонезависимым [12]. В такого рода полимерах диэлектрический α -переход сопровождается релаксацией дипольной поляризации, связанной только с движением участка основной цепи и прилежащей к ней сложноэфирной группы.

Эффективный дипольный момент сложноэфирной группы составляет 1,5 Д [13], т. е. ниже соответствующей величины для мезогенного фрагмента. Поэтому можно считать, что α -переходу, т. е. релаксации дипольно-сегментального типа, соответствует область диэлектрических потерь I. Очевидно, что второй рассматриваемой здесь области диэлектрических потерь, лежащей при более высоких температурах, должна быть приписана ориентационная поляризация мезогенной группы.

Существование такого релаксационного процесса в соединениях близкой химической структуры было уже отмечено ранее [14–16]. Характерное отличие этого процесса — большие значения времен релаксации и энергии активации. Последнее связано с ЖК-характером упорядочения и кооперативностью вращательного движения боковых цепей выше T_c .

Существование второго релаксационного процесса вблизи, но выше α -перехода в гребнеобразных ЖК-полимерах было отмечено Рингсдорфом с сотр. в соединениях близкой химической структуры [16]. Авторы приписали его вращению боковых цепей, несущих мезогенные группы, относительно основного хребта макромолекулы. Этот механизм представляется нам маловероятным, так как при рассмотрении динамики макроцепей как гребнеобразных полимеров различных классов, так и полимеров с короткими боковыми заместителями необходимости его введения не возникало. Более того, как уже говорилось, экспериментальные данные показывают,

что сегментальное движение не сообщает дополнительной свободы ориентации полярной (мезогенной) группе на конце боковой цепи, его влияние «гасит» гибкоцепная полиметиленовая связь, в которой внутреннее вращение обладает относительно малой заторможенностью. Более вероятным следует считать ограниченное вращение мезогенной группы относительно ее длинной оси, которое становится возможным с началом сегментального движения в силу снижения внутренней вязкости системы. Этот вид подвижности, по-видимому, следует рассматривать как предшествующий мезофазной перестройке или переходу в изотропный расплав.

Диэлектрический метод позволяет четко фиксировать и структурные переходы типа мезофаза – изотропный расплав. При 154–158° для ЦШ-6ПА и 160° для ЦШ-11ПА, соответствующих температурам прояснения, обнаружен не зависящий от частоты пик, который сопровождается падением емкости образцов (рис. 3, а, б). Наиболее четко в виде резких пиков $\text{tg } \delta$ данный переход проявляется в процессе нагревания образца и перевода его в изотропный расплав.

Полиморфизм исследуемых ЖК-полимеров находит свое отражение также при нагревании пленки ЦШ-11ПА. При 30–35° обнаружен переход в виде «плеча» на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ (рис. 3, в, г). Сопоставление с известными структурными данными [7] позволяет отнести наблюдаемое изменение $\text{tg } \delta$ к фазовому переходу между смектическими фазами.

Диэлектрический метод позволяет более определенно интерпретировать тип перехода, который был обнаружен ранее при охлаждении предварительно гомеотропно ориентированной пленки полимера ЦШ-6ПА по резкому появлению двуплечепреломления, происходящему в узком температурном интервале [17]. Диэлектрическим методом этот переход наблюдали при высоких частотах измерения (100–300 кГц) как при нагревании, так и при охлаждении образца. Появление максимума на кривой зависимости $\text{tg } \delta$ от температуры (при прямом ходе измерений (рис. 3, б, кривая 3) ему соответствует плечо вблизи 60°), положение которого не зависит от частоты электрического поля, доказывает структурно-фазовый характер данного процесса.

Таким образом, сложное строение гребнеобразных макромолекул, содержащих мезогенные группы в боковых цепях, и особенности структуры таких полимеров, связанные с их ЖК-состоянием, определяют появление большого набора различных релаксационных и структурных переходов. Совершенно очевидно, что в целом ряде случаев нельзя дать однозначную интерпретацию и отнести каждую область диэлектрических потерь к определенному типу движений. К числу таковых относятся, например, не зависящие от частоты структурные переходы в ЦШ-6ПА, наблюдавшиеся при –10 и –30 – –35°.

Механизм этих структурных переходов пока не совсем ясен, поскольку отсутствуют прямые указания на прохождение в данной области кристаллизации или смены мезофаз. Очевидно, что в описываемых диэлектрических процессах не участвуют сложноэфирные группы: в гребнеобразных полимерах они достигают предельной для стеклообразного состояния ориентации при более низких температурах. Можно предположить, что источником происхождения этих процессов служит движение в пределах полиметиленовой связь, включая атом эфирного кислорода, присоединяющего ароматическую часть звена.

Вместе с тем трудно согласиться, например, с интерпретацией, данной в работе [16] переходу, названному β_2 и приписанному внутреннему движению только в пределах полиметиленовой связь. Этот участок цепи неполярен, поэтому движение в нем не может быть источником диэлектрических потерь. В силу того что по своему температурно-частотному положению он совпадает с рассмотренными выше процессами в гребнеобразных полимерах, обусловленных подвижностью сложноэфирной группы COO, он должен отвечать движению COO-группы в совокупности с прилегающими углеродными атомами основной и боковых цепей. Этот вид движения наблюдается только в гребнеобразных полимерах с достаточно длинными метиленовыми цепочками.

Таким образом, изучен комплекс молекулярных движений, совершающихся в гребнеобразных ЖК-полимерах, представляющих собой различные виды локальной подвижности при температурах ниже температуры стеклования. К числу особых, характеристических для ЖК-полимеров следует отнести, во-первых, структурные переходы, соответствующие полиморфным превращениям ЖК-фаз, а во-вторых, релаксационный процесс, связанный с кооперативным вращательным движением мезогенных групп при температурах выше температуры α -перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shibaev V. P., Platé N. A. Advances Polymer Sci., 1984, v. 60/61, p. 173.
2. Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2467.
3. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А. Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, т. 26, 1984, № 7, с. 1506.
4. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Краснер Л. В., Константинов И. И., Америк Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2122.
5. Костромин С. Г., Синицын В. В., Тальрозе Р. В., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 335.
6. Синицын В. В., Костромин С. Г., Тальрозе Р. В. В кн.: Тез. докл. I Всесоюз. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Сузdal', 1982, с. 45.
7. Тальрозе Р. В., Синицын В. В., Коробейникова И. А., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1984, т. 274, № 5, с. 1147.
8. Talrose R. V., Sinitzyn V. V., Shibaev V. P., Platé N. A. Advances in liquid Crystal Research and Applications/Ed. by Bata L. Budapest: Akad. Kiado, 1980, p. 915.
9. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Малиновская В. П., Костромин С. Г., Шибаев В. П. Журн. физ. химии, 1984, т. 58, № 11, с. 2899.
10. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Шевелев В. А., Платэ Н. А., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 3, с. 674.
11. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Никонорова Н. А., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1669.
12. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 6, № 10, с. 1778.
13. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Степанова Т. П., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 8, с. 621.
14. Kresse H., Talrose R. V. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1981, № 2, S. 369.
15. Kresse H., Kostromin S., Shibaev V. P. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1982, № 3, S. 509.
16. Ringsdorf H., Schmidt H. W., Strobl G., Zentel R. Polymer Preprints, 1983, v. 24, № 2, p. 308.
17. Talrose R. V., Sinitzyn V. V., Shibaev V. P., Platé N. A. Polymer Bull., 1982, v. 6, p. 309.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27.III.1985

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

DIELECTRICAL TRANSITIONS IN COMB-LIKE DERIVATIVES OF POLYACRYLATES HAVING THE AZOMETHINE MESOGENIC GROUPS IN SIDE CHAINS

Borisova T. I., Burshtein L. L., Nikonorova N. A.,
Tal'roze R. V., Shibaev V. P.

Summary

Dielectrical behaviour of liquid-crystalline comb-like polymers of the acrylic range having the mesogenic groups in side chains has been studied in the wide temperature range. The relaxational and phase transitions referred to mobility of definite kinetic unities were observed, the corresponding relaxation times and activation energies of dipole polarization were evaluated.