

УДК 541.64:539.2:537.226

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ  
ПЕРЕХОДОВ В ТЕРМОТРОПНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭФИРАХ  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

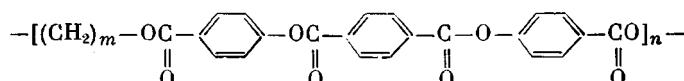
**Борисова Т. И., Никонорова Н. А., Билибин А. Ю.,  
Скородов С. С.**

Диэлектрическое поведение термотропных линейных полиэфиров, монозвено которых состоит из мезогенного фрагмента (три бензольных кольца, разделенных сложноэфирными группами) и гибкой развязки (5, 6 или 10 групп  $\text{CH}_2$ ) изучено в интервале температур  $-160\text{--}300^\circ$  и частот 0,03–300 кГц. Обнаружена низкотемпературная область релаксации дипольной поляризации, обусловленная локальной подвижностью сложноэфирных групп, находящихся в различных частях монозвена. В интервале температур от комнатной до образования изотропного расплава множественность пиков потерь отражает структурные и релаксационные переходы в кристаллическом и мезоморфном состояниях.

Для изучения особенностей структуры полимеров, способных к переходу в мезоморфное состояние, а также для определения закономерностей фазовых переходов в широком диапазоне температур в настоящее время используют различные физические методы, чувствительные к изменению фазового состояния. С их помощью, как правило, определяют температуры мезофазных переходов и идентифицируют фазовые явления, происходящие в интервале существования мезофазы. Однако остаются трудности в установлении связи между строением отдельных фрагментов макромолекулы и способностью полимера к образованию тех или иных разновидностей ЖК-состояния. С этой целью перспективно использование релаксационных методов, с помощью которых можно получить информацию о внутреннем движении макроцепей. Очевидно, что фазовые переходы, означающие изменение структуры, могут быть реализованы только в процессе движения соответствующих участков макромолекулы. Это позволяет определять влияние строения участков цепи или даже групп повторяющегося звена ЖК-полимеров на образование того или иного типа ЖК-структур.

Цель данной работы — изучение внутрицепной подвижности термотропных линейных полиэфиров — полиалкилентерефталоил-ди-*n*-оксибензоатов в интервале температур кристаллического и ЖК-состояний. Синтез этих полимеров и некоторые данные о структуре и свойствах описаны в работах [1–5].

Изучены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\tg \delta$  и электрической емкости образцов полимеров, структура монозвена которых описывается общей формулой



с  $m=5, 6$  и  $10$ . Полимеры соответственно обозначены ПЭФ-5, ПЭФ-6, ПЭФ-10. Исследованы образцы ПЭФ-10 с различной ММ, их характеристическая вязкость  $[\eta]$  составляла от 0,58 до 2,9 г/дл.

Диэлектрические измерения проведены при  $-160\text{--}300^\circ$  в диапазоне частот 0,03–300 кГц. Образцы для измерений были приготовлены путем прессования порошка, переосажденного из раствора в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  и высущенного в вакууме при  $100^\circ$ . Использованы прижимные электроды.

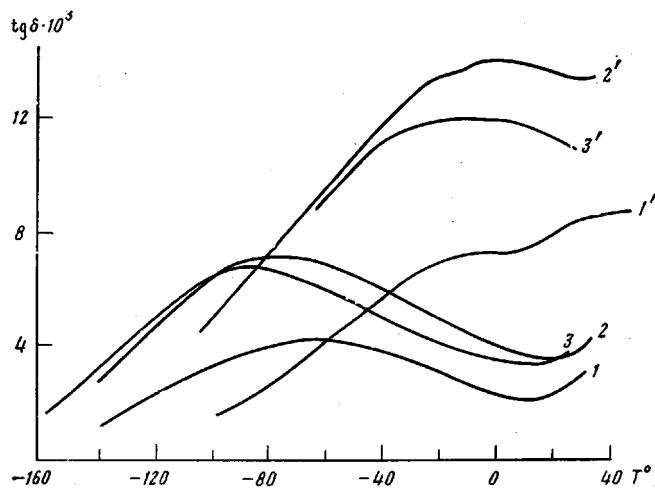


Рис. 1. Температурные зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  для ПЭФ-5 (1, 1'), ПЭФ-6 (3, 3'), ПЭФ-10 (2, 2') при частотах 0,1 (1-3) и 100 кГц (1'-3'). Область низких температур

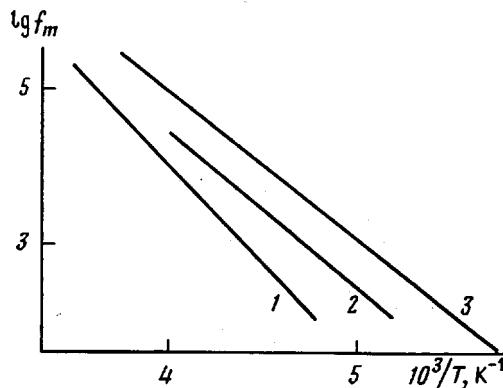


Рис. 2. Зависимость логарифма частоты максимума  $\operatorname{tg} \delta$  от обратной температуры для низкотемпературной области релаксации для ПЭФ-5 (1), ПЭФ-6 (2) и ПЭФ-10 (3)

Со стороны самых низких температур для данных полимеров обнаружена область  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ , подтверждающая релаксацию дипольной поляризации в этих температурно-частотных условиях. Эта область проявляет тенденцию к расщеплению на две при повышении частоты приложенного поля (рис. 1). Энергия активации дипольной поляризации, определенная по уравнению Аррениуса из наклона зависимости  $\lg f_m = \varphi(1/T)$  (рис. 2), надежно оценивается только для одного из процессов (со стороны низких температур) и составляет 42–50 кДж/моль.

При соотнесении наблюдаемых процессов дипольной релаксации с подвижностью того или иного участка цепи следует учитывать, что все они обусловлены в данных полимерах ориентационным движением диполей, образованных полярными группами только одного вида — сложноэфирными. Однако можно полагать, что группы СОО, смежные с метиленовой последовательностью и находящиеся между фенильными кольцами, имеют разные условия вращения и потому могут отличаться по временам релаксации дипольной поляризации.

При низких температурах движение сложноэфирных групп носит локальный характер. Для качественной оценки масштаба этого движения условия внутреннего вращения групп СОО были рассмотрены с помощью атомных моделей повторяющегося звена. Оказалось, что наибольший вклад в торможение вращения групп СОО вносит взаимодействие атомов кислорода этой группы с водородами фенильных колец. Поворот группы СОО в

модели относительно связи  $\text{CO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}_{\text{ap}}}}$  имеет практически неограниченную амплитуду, но встречает стерические помехи при вращении относительно связи  $\overset{\text{C}_{\text{ap}}}{\underset{\text{O}}{\text{OC}}}$ . С точки зрения взаимодействий наиболее выгодна конформация

терефталоил-ди-оксибензоатной группировки, при которой фенильные кольца располагаются в параллельных плоскостях, сдвинутых друг относительно друга на расстояние, которое составляет лежащая в перпендикулярной плоскости сложно-эфирная группа. При этом между взаимодействующими атомами водорода фенильных колец и карбонильным кислородом в COO достигается максимальное удаление. Это дает основание утверждать, что такое взаиморасположение фенильных колец и сложно-эфирных групп энергетически наиболее благоприятно и должно быть свойственно цепям в закристаллизованном состоянии полимера. На основании сказанного можно полагать, что при низких температурах в исследуемых полимерах сложноэфирные группы, смежные с центральным фенильным кольцом в мезогенной группировке, сохраняют ограниченное внутреннее вращение, в котором фенильные радикалы не участвуют, и дают вклад в релаксацию дипольной поляризации.

Группы COO, расположенные на периферии мезогенного участка, более свободны в своем вращении, так как стерические условия при поворотах относительно связи с  $\text{C}_{\text{ap}}$  аналогичны только что рассмотренным, а вращение  $\overset{\text{C}_{\text{метилен}}}{\underset{\text{O}}{\text{OC}}}$  существенно менее заторможено, чем в случае

$\overset{\text{C}_{\text{ап}}}{\underset{\text{O}}{\text{OC}}}$ . Степень заторможенности зависит от конформации прилегающего участка  $(\text{CH}_2)_m$ . Для понимания механизмов движения периферийных сложноэфирных групп полезно учесть, что локальное окружение этой группы в цепи аналогично окружению в ПЭТФ. Для ПЭТФ и родственных полимеров с более длинной алкиленовой последовательностью было показано, что движение сложноэфирных групп в кристаллическом полимере реализуется в аморфных и в закристаллизованных цепях и ему соответствует релаксационный переход вблизи  $-60^\circ$  [6]. В ряде работ [6–8] установлено, что этот переход представляет собой наложение двух, различающихся по временам релаксационных процессов, связанных со сложно-эфирной группой. Различие времен, а следовательно, и температуры проявления соответствующих релаксационных максимумов  $\text{tg}\delta$  зависят от типа преимущественной конформации алкиленовой части звена – развернутой *транс* или свернутой *гош*. Свернутые конформации обеспечивают большую подвижность групп COO и потому дают вклад в релаксационную область диэлектрических потерь со стороны более низких температур, чем вытянутые *транс* (по данным, приведенным в работе [6]). В связи с этим положение и форма наблюдаемой на опыте области  $\text{tg}\delta_{\max}$  должны зависеть от количественного соотношения *гош*: *транс*-конформеров. С удлинением метиленовой цепочки нарастает содержание *гош*, и это сопровождается увеличением вклада в диэлектрические релаксационные потери со стороны низких температур.

Обращаясь к исследуемым системам, можно видеть, что и в данном случае координаты пика  $\text{tg}\delta$  сдвинуты к низким температурам по мере увеличения  $m$  (рис. 2). Однако зависимости  $\lg f_m = \varphi(1/T)$ , представленные на рис. 2, построены для области  $\text{tg}\delta_{\max}$ , наблюдавшейся в ПЭФ-5, ПЭФ-6 и ПЭФ-10 со стороны низких температур, т. е. можно предположить, что эта область, являясь по поведению аналогом ПЭТФ, как и в последнем, имеет дублетный характер и обусловлена движением групп COO, примыкающих к метиленовой последовательности. Фактический материал указывает на существование в интервале температур ниже комнатной еще одного, т. е. третьего релаксационного процесса.

В ПЭТФ явное разрешение пиков, соответствующих обоим вкладам от COO, наступает при низких частотах (1 Гц). Для рассматриваемых

полиэфиров это становится возможным только при высоких частотах (100 кГц и выше). Следовательно, появляющаяся при высоких частотах область релаксации не связана с подвижностью групп COO, смежных с цепочкой  $(\text{CH}_2)_m$ . Ее следует приписать ориентационной поляризации сложноэфирных групп, примыкающих к центральному фенильному кольцу мезогенной группировки.

Таким образом, центральные и периферийные группы COO в мезогенной группировке изучаемых полиэфиров сохраняют высокую подвижность в закристаллизованном состоянии полимера, и их движение имеет своим следствием появление трех, в значительной мере наложенных друг на друга областей релаксации дипольной поляризации, различающихся по своим наивероятнейшим временем.

Наблюдаемое разрешение пиков при высоких частотах в принципе реализуется, когда высокотемпературный процесс имеет меньшую энергию активации, чем низкотемпературный. Это свидетельствует о том, что для процесса, связанного с центральными сложноэфирными группами, характерен больший энтропийный вклад, чем для периферийных COO.

В интервале температур от комнатной до образования изотропного расплава в ПЭФ-5, ПЭФ-6 и ПЭФ-10 множественность областей  $\text{tg}\delta_{\max}$  свидетельствует о релаксационных и структурных переходах в кристаллическом и в мезоморфном состояниях (рис. 3). Реальность представленных на рисунке диэлектрических процессов доказана их воспроизведимостью для трех-пяти образцов. При повторных измерениях и от образца к образцу получено полное совпадение по числу переходов и их температурному расположению. Однако необходимо отметить крайнюю неустойчивость интенсивности процессов, в особенности тех, которые располагаются при температурах от 80 до 220°; соответствующие величины  $\text{tg}\delta_{\max}$  колеблются в довольно широких пределах. Это свидетельствует о большом влиянии неучтенных факторов (ими могут быть вариации толщины образцов, отклонения в тепловой предыстории) на образующиеся в образце структуры.

Из числа наблюдавшихся в рассматриваемых полиэфирах переходов только два можно считать релаксационными. Один из них располагается при 53, 69 и 85° для ПЭФ-10, ПЭФ-6 и ПЭФ-5 соответственно (при 300 кГц), другой проявляется в виде плеча только при 300 кГц и лежит при более высоких температурах (вблизи 90 (ПЭФ-10) и 120° (ПЭФ-6)). Обе области дипольных потерь, таким образом, в существенной мере налагаются одна на другую, т. е. имеют близкие времена релаксации. Взаимоналожением следует объяснить тенденцию к искривлению зависимостей  $\lg f_m = \varphi(1/T)$  в ПЭФ-5 и ПЭФ-6 (рис. 4). В последнем область  $\text{tg}\delta_{\max}$  практически не сдвигается с увеличением частоты вплоть до 10 кГц.

Энергия активации в этой области температур, оцененная по данным рис. 4 со стороны высоких частот (там, где разрешение обоих процессов наибольшее и, по-видимому, очень приблизительное в силу указанных причин), составляет 330, 630 и 370 кДж/моль для ПЭФ-10, ПЭФ-6 и ПЭФ-5 соответственно. На основании этого можно лишь утверждать, что энергия активации превышает значения, обычные для процессов, обусловленных локальными видами движения.

Температура перехода (при 1 Гц) снижается с увеличением числа метиленовых групп в звене от 50° для ПЭФ-5 до 30° в ПЭФ-10. Второй релаксационный переход, наблюдаемый в этом же температурном интервале, также смещается к низким температурам при увеличении номера гомолога. Судя по тому, что его выделение более доступно при высоких частотах, энергия его активации значительно ниже, чем для первого. По-видимому, один из этих переходов с очень высокой энергией активации (что указывает на кооперативный характер процесса) следует связать со стеклованием в незакристаллизованных объемах полимера. Второй процесс должен быть соотнесен с движением сложноэфирных групп, примыкающих к метиленовой последовательности (это подтверждает зависимость параметров от числа  $m$ ), но уже в совокупности с какой-то частью

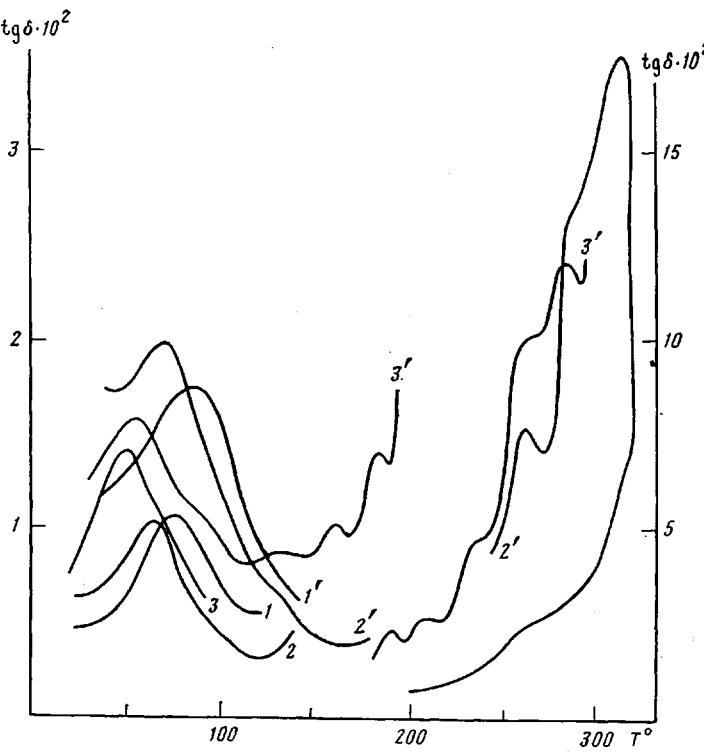


Рис. 3

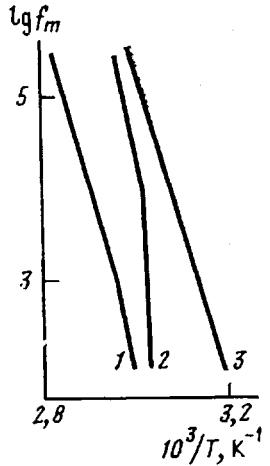


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  в области температуры выше комнатной для ПЭФ-5 (1, 1'), ПЭФ-6 (2, 2'), ПЭФ-10 (3, 3') при частотах 10 (1-3) и 300 кГц (1'-3')

Рис. 4. Зависимость логарифма частоты максимума  $\text{tg } \delta$  от обратной температуры в области релаксации при 50–80° для ПЭФ-5 (1), ПЭФ-6 (2) и ПЭФ-10 (3)

звена. Вероятнее всего, это фенильные кольца, расположенные по периферии мезогенной группы, и это движение можно рассматривать как предшествующее структурным перестройкам при более высоких температурах.

Далее при повышении температуры поведение полимеров ПЭФ-10 и ПЭФ-6, ПЭФ-5 становится различным. Для ПЭФ-10 в области температур вплоть до перехода из кристаллического в ЖК-состояние ( $230^\circ$ ) наблюдаются пять переходов структурного характера, воспроизводимых по положению на шкале температур. Последнее вытекает из независимости положения пика  $\text{tg } \delta$  от частоты приложенного поля. Восходящая ветвь такой области  $\text{tg } \delta_{\max}$  имеет релаксационное происхождение, она отражает дипольную поляризацию в процессе теплового движения, которое обеспечивает необходимую для структурной трансформации подвижность участкового в структурном переходе кинетического элемента. В ПЭФ-5 и ПЭФ-6 эти переходы диэлектрическим методом не обнаруживаются.

Вообще говоря, множественность структурных переходов в линейных полиэфирах подобного строения в кристаллическом состоянии отмечалась и ранее [9]. Однако в той же работе [9] были установлены различия в укладке молекул (или их мезогенных частей) в доменах в мезофазе в зависимости от длины (кинетической гибкости) метиленовой развязки. Вероятно, та же причина лежит в основе качественных отличий в поведении полимеров с короткими ( $m=5,6$ ) и длинными ( $m=10$ ) развязками в кристаллическом состоянии, т. е. длинная гибкая цепочка  $\text{CH}_2$ -групп дает большие возможности для образования множества промежуточных форм структурного порядка в расположении мезогенных групп. Связь множественности структурных переходов в кристаллическом состоянии ПЭФ-10 с присутствием мезогенных групп подтверждают результаты работы [10]. Авторы этой работы на примере линейных алифатических полиэфиров, в том числе с метиленовыми последовательностями с большими  $m$  (от 2 до 16), показали, что морфология кристаллов действительно зависит от длины метиленовых цепочек, но множественности структурных переходов в кристаллическом состоянии не наблюдали.

Вплоть до  $140^\circ$  данные рентгеноструктурного анализа не обнаруживают каких-либо изменений в кристаллической структуре ПЭФ-10 [3]. В интервале  $140-210^\circ$ , т. е. до перехода в мезоморфное состояние, отмечено улучшение кристаллической структуры полимера. Диэлектрический метод обнаруживает при этих температурах четыре хорошо воспроизведенных структурных перехода вблизи  $130$ ,  $150-160$ ,  $170-180$  и  $190^\circ$ . Исходя из сказанного выше, можно считать, что источником этих переходов является внутрицепное движение с участием полярных групп и ароматических колец, которое становится возможным в высокоэластическом состоянии аморфной части полимера и обеспечивает взаимоподстремление ранее неупорядоченных цепей с образованием пространственного порядка в их расположении. Однако следует подчеркнуть, что ступенчатый характер образования дополнительного порядка отличает поведение данного полимера от обычной докристаллизации при температурах выше  $T_c$ , как, например, в ПЭТФ. Полиморфизм как возможную причину наблюдаемого явления, по-видимому, следует исключить как не имеющую доказательств в результатах рентгеновских исследований. Обратный ход измерений (т. е. измерения диэлектрических потерь в данной области температур при охлаждении из расплава) повторяет ту же множественность структурных переходов:  $210$ ,  $230$ ,  $260^\circ$  — переходы в жидкокристаллическое состояние и структурообразование в мезофазе,  $280^\circ$  — полимер переходит в изотропный расплав. Границы существования мезофазы и температура плавления ПЭФ-10 совпадают с найденными ранее другими методами [3, 5].

Для ПЭФ-6, имеющего более короткие полиметиленовые развязки в цепи, картина структурных переходов значительно упрощена (рис. 3). Были обнаружены лишь процессы релаксации дипольной поляризации, сопровождающие появление внутрицепного движения, которое реализует переход в мезофазу ( $250-255^\circ$ ) и в изотропный расплав ( $300^\circ$ ), хотя на восходящей ветви  $\text{tg } \delta(T)$  вблизи  $275^\circ$  можно видеть некоторое плечо,

Температуры структурных переходов в ПЭФ-10, определенные  
диэлектрическим методом

$[m]$ , г/дл	Температуры переходов, $^\circ$				
	кристаллическое состояние		кристалл — ме- зофаза	мезофаза	мезофаза — изо- тропное со- стояние
0,58	—	160-170	190	210	—
—	—	160	—	225	260
—	—	155	190	210	230
0,86	—	160	—	210	—
1,32	140	—	195	215	235
—	140	165	185	205	235
1,81	140	160	190	—	270-280
2,9	140	—	190	—	—
				245	—

подтверждающее структурные трансформации в пределах мезофазного состояния.

При охлаждении, как это показано на примере ПЭФ-6 (рис. 3), образование ЖК-фазы из изотропного расплава имеет более плавный (размазанный по шкале температур) вид. Менее выраженным представлен и переход из ЖК-состояния в кристаллическое, хотя его температура совпадает с определенной при измерениях с нагреванием образца.

В заключение, характеризуя условия образования мезоморфного состояния в ПЭФ-10, полезно привести данные о влиянии ММ полимера на температуру всех описанных в настоящей работе структурных переходов. Из таблицы следует, что ММ в изученных пределах не влияет на количество и температуру структурных переходов в ПЭФ-10. В какой-то мере влияние ММ можно усмотреть только в температуре плавления, но для надежного вывода представленного экспериментального материала недостаточно. Отсутствие зависимости температур перехода от ММ подтверждает решающую роль внутрицепного движения в образовании различных ступеней структурной упорядоченности в линейных полиэфирах данного типа строения.

Таким образом, применение диэлектрического метода при изучении структурообразования в термотропных полимерах в силу высокой чувствительности к изменению морфологии позволяет расширить сведения о количестве и температурной локализации структурных переходов как в кристаллическом, так и в ЖК-состояниях полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Скорогодов С. С.— В кн.: Тез. докл. I Всесоюз. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка, 1982, с. 97.
2. Болотникова А. С., Билибин А. Ю., Евсеев А. К., Панов Ю. Н., Скорогодов С. С., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 10, с. 2114.
3. Григорьев А. И., Матвеева Г. Н., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 891.
4. Несторов В. В., Туркова Л. Д., Шепелевский А. А., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 9, с. 630.
5. Волчек Б. З., Холмурадов Н. С., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2, с. 328.
6. Sacher E. J. Macromol. Sci. Phys., 1971, v. 5, № 4, p. 739.
7. Sasabe H., Saito S. Repts Progr. Polymer Phys. Japan, 1970, v. 13, p. 393.
8. Синева Е. А., Шибанов Ю. А., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 25, № 9, с. 696.
9. Antoun S., Lenz R. W., Jin G. I. J. Polymer Sci. Chem., 1981, v. 19, № 8, p. 1901.
10. Nakatani S., Ito M., Tanaka K. Repts Progr. Polymer Phys. Japan, 1976, v. 19 p. 335.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
9.VII.1984

#### STUDY OF STRUCTURAL AND RELAXATIONAL TRANSITIONS IN THERMOTROPIC LINEAR POLYESTERS BY DIELECTRICAL METHOD

Borisova T. I., Nikonorova N. A., Bilibin A. Yu., Skorokhodov S. S.

#### Summary

Dielectrical behaviour of thermotropic linear polyesters having the monounit consisting of the mesogenic fragment (three benzene rings separated by ester groups) and flexible fragment (5, 6 or 10 CH<sub>2</sub> groups) has been studied in the -160-300° temperature and 0.03-300 kHz frequency ranges. The low-temperature region of relaxation of dipole polarization has been found related with local mobility of ester groups situated in different parts of the monounit. In the temperature range from the room one up to the formation of isotropic melt the multiplicity of losses peaks reflects the structural and relaxational transitions in the crystalline and mesomorphic states.