

УДК 541.64:539.199:532.7

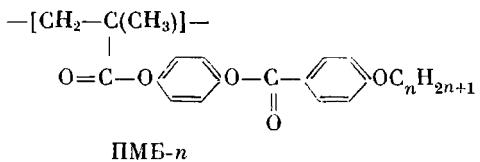
## ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ С ФЕНИЛБЕНЗОАТНЫМИ БОКОВЫМИ ГРУППАМИ

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

Методом релаксации дипольной поляризации проведено исследование внутримолекулярной подвижности в растворах гребнеобразного полимера — поли-*n*-метакрилофениловой эфира *n*-*n*-нонилксисибензойной кислоты. Показано, что в зависимости от термодинамического качества растворителя в растворах этого полимера проявляется различное количество релаксационных процессов, что связано с влиянием термодинамического качества растворителя на кинетическую жесткость боковой цепи. Два процесса релаксации дипольной поляризации в хорошем растворителе свидетельствуют о более лабильной структуре бокового радикала, в котором в этих условиях возможно независимое движение двух полярных групп. В плохом растворителе проявляется только один процесс, что отражает ожесточение боковой цепи. Показано, что внутримолекулярное структурирование наиболее ярко проявляется в плохом по термодинамическому качеству растворителе и сопровождается ожесточением не только боковой, но и основной цепи.

Определение структурных особенностей макроцепи, обеспечивающих ЖК-состояние полимера, и механизмов мезофазных переходов требует изучения динамического поведения молекулы, т. е. форм молекулярного движения полимерных цепей.

В работе [1] было начато исследование полимеров с ароматическими фрагментами в боковых цепях. Структурная формула мономерного звена этого класса полимеров приведена ниже.



При изучении полимера с  $n=6$  (ПМБ-6) ниже  $T_c$  было обнаружено несколько процессов релаксации дипольной поляризации, которые связывали с подвижностью различных кинетических единиц в пределах боковой цепи. Известно, однако, что внутримолекулярная подвижность и упорядоченность в изолированных макромолекулах также играют существенную роль при образовании термотропных ЖК-структур. В связи с этим целесообразно наряду с изучением в блочном состоянии детальное исследование процессов молекулярной подвижности в растворах полимеров. Ранее нами было проведено исследование молекулярной подвижности в растворах ПМБ-6 в толуоле — термодинамически плохом растворителе для этого полимера.

В данной работе приведены результаты исследования молекулярной подвижности методом релаксации дипольной поляризации в растворах ПМБ-9 в двух растворителях, отличающихся термодинамическим качеством: в толуоле и в четыреххлористом углероде.

Толуол — лучший растворитель, чем  $\text{CCl}_4$ . Это следует из того, что фазовое разделение в растворах полимера в толуоле начинается при 0°, а в  $\text{CCl}_4$  при 20°.

Синтез полимеров типа ПМБ-*n* описан в работе [1]. Параметры молекулярной подвижности определяли из частотно-температурных зависимостей диэлектрической

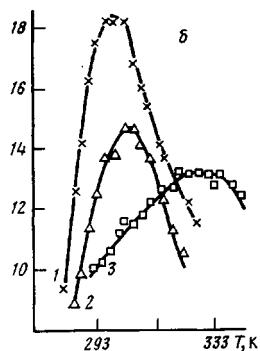
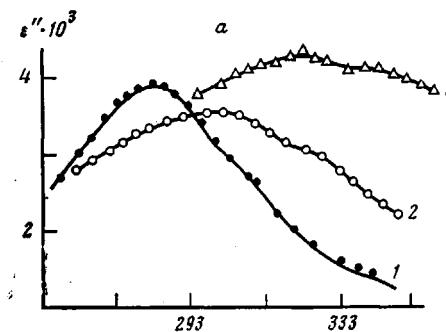


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  от температуры для раствора ПМБ-9 в толуоле ( $w_2=3\%$ ) (а) и в  $\text{CCl}_4$  ( $w_2=3\%$ ) (б). а: 1 – 0,5; 2 – 1,5 и 3 – 3 МГц, б: 1 – 10; 2 – 50 и 3 – 500 кГц

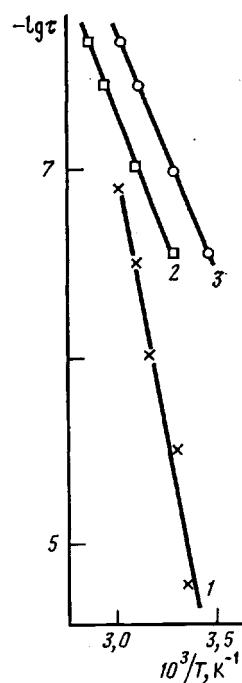


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость времени релаксации  $\tau$  от температуры для растворов ПМБ-9 в  $\text{CCl}_4$  (1) и в толуоле (процесс I (2) и процесс II (3))

проницаемости  $\epsilon'$  и фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  в диапазоне температур  $-20 - +80^\circ$  и частот  $10^4 - 10^7$  Гц. Измерения проведены на приборе типа Е4-7 с использованием ячейки, описанной ранее [2]. Концентрация полимера в растворе не превышала  $\sim 3\%$ .

На рис. 1 и 2 приведены температурно-частотные зависимости фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  и времени релаксации  $\tau$  в растворах ПМБ-9 в толуоле и в  $\text{CCl}_4$ . Из представленных данных следует, что характер молекулярной подвижности в ПМБ-9 в плохом и хорошем растворителях различен. В хорошем растворителе – толуоле наблюдается два процесса релаксации дипольной поляризации (рис. 1, а), в плохом ( $\text{CCl}_4$ ) – один (рис. 1, б). Существование двух процессов релаксации дипольной поляризации свидетельствует о том, что в полимере данной структуры в хорошем растворителе проявляется два вида локальной внутримолекулярной подвижности. Один процесс релаксации дипольной поляризации должен быть связан с подвижностью сложноэфирной группы около основной цепи и определяется движением этой группы с прилегающим участком главной цепи. Другой процесс отражает подвижность второй полярной группы, связанной с фенильным радикалом на конце боковой цепи. Два процесса релаксации дипольной поляризации наблюдали ранее [3] в гребнеобразных полимерах, в которых полярные группы были разделены гибкой углеводородной связью, обеспечивающей автономность движения полярных групп. Поэтому наличие двух процессов релаксации дипольной поляризации в ПМБ-9 свидетельствует также об относительной независимости движения полярных групп, что характеризует определенную лабильность структуры бокового радикала.

Ухудшение термодинамического качества растворителя меняет характер внутримолекулярной подвижности. Это проявляется прежде всего в увеличении времени релаксации дипольной поляризации. Так, при  $25^\circ$  в ПМБ-9 в толуоле времена релаксации дипольной поляризации составляют

соответственно для процесса I 500 нс, для процесса II 150 нс. В растворах ПМБ-9 в  $\text{CCl}_4$  при  $25^\circ \text{C}$   $\tau = 8000$  нс. С другой стороны, отсутствие второго процесса релаксации дипольной поляризации в растворах в  $\text{CCl}_4$  свидетельствует о невозможности автономного движения второй полярной группы, что указывает на определенное ожесточение боковой цепи в этих условиях. Большое значение времени релаксации дипольной поляризации также подтверждает предположение о значительном увеличении кинетической жесткости боковой цепи ПМБ-9 в  $\text{CCl}_4$ . Известно, что ухудшение термодинамического качества растворителя приводит к усилению внутримолекулярного взаимодействия в полимерном клубке. По данным оптических и гидродинамических исследований, в полимерах типа ПМБ-*n* это ведет к образованию высокой степени внутримолекулярного ориентационного порядка [4].

Как известно, определенным критерием структурообразования являются параметры релаксации дипольной поляризации — время релаксации  $\tau$  и энергия активации  $U$ . Ранее методом релаксации дипольной поляризации было изучено структурообразование и ориентационный порядок в растворах гребнеобразных полимеров с мезогенными группами на конце боковой цепи. Характерным для этого класса полимеров было наличие массивной холестериновой группы, отделенной от главной цепи длинной углеводородной связью ( $n=10$ ) [3]. Для выявления специфики структурообразования в полимерах типа ПМБ-*n* целесообразно сопоставить данные релаксации дипольной поляризации в растворах ПМБ-9 и в растворах холестеринсодержащих гребнеобразных полимеров.

В таблице приведены молекулярные параметры процессов релаксации дипольной поляризации, характеризующие локальную внутримолекулярную подвижность в ПМБ-9, холестеринсодержащем гребнеобразном полимере ПХМ-10 и полифенилметакрилате (ПФМА), для которого характерно отсутствие каких-либо процессов внутримолекулярного структурирования.

Важно отметить, что структура основной цепи и полярной группы, неупорядоченно примыкающей к ней, во всех полимерах одна и та же. Из данных таблицы видно, что наименьшее значение  $\tau$  (6 нс) характеризует подвижность сложноэфирной группы с участком главной цепи в ПФМА, который является обычным «бессструктурным» гибкоцепным полимером. Непосредственное присоединение к этой полярной группе мезогенного фрагмента в ПМБ-9 приводит к резкому увеличению  $\tau$  от 6 до 500 нс. Значительно возрастает и энергия активации процесса релаксации дипольной поляризации при переходе от ПФМА к ПМБ-9 (от 27 до 46 кДж/моль). Увеличение значений  $\tau$  и  $U$  в ПМБ-9 по сравнению с ПФМА свидетельствует о сильном внутримолекулярном взаимодействии, вследствие которого

**Времена релаксации и энергия активации для ПФМА, ПМБ-9 и ПХМ-10 в растворах толуола**

Структура мономерного звена	$\tau, \text{ нс} (25^\circ)$		$U, \text{ кДж}$	
	I	II	I	II
$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{—}}}-(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (ПФМА)	6	—	27,2	—
$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{—}}}-(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_6\text{H}_{11}$ (ПМБ-9)	500	150	46,1	46,1
$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{—}}}-(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C}(\text{H}_2)_9-\text{C}-\text{OR}^*$ (ПХМ-10)	63	40	29,3	37,7

\* R — холестериновый радикал.

появляются элементы структурного порядка в макромолекулярном клубке ПМБ-9. В то же время присоединение мезогена к концу боковой цепи в ПХМ-10, в котором, как известно, образование структурного порядка происходит за счет подстраивания концевых холестериновых радикалов, приводит к менее существенным изменениям в подвижности полярной группы, смежной с главной цепью. В этом случае время релаксации, характеризующее подвижность сложноэфирной группы около основной цепи в ПХМ-10, составляет 63 нс, что почти на порядок меньше, чем в ПМБ-9.

Таким образом, структурообразование на концах боковых цепей мало сказывается на кинетических свойствах главной цепи в ПХМ-10, в то время как в ПМБ-9 этот процесс связан с ожесточением и основной полимерной цепи.

Как отмечалось выше, в плохом по термодинамическому качеству растворителе в растворах ПМБ-9 в  $\text{CCl}_4$  происходит увеличение кинетической жесткости боковой цепи, о чем свидетельствует наличие только одного релаксационного процесса. В этом случае время релаксации дипольной поляризации увеличивается до 8000 нс ( $25^\circ$ ), а энергия активации до 96 кДж/моль. Данные величины приближаются к значениям параметров диэлектрической поляризации в нематической фазе низкомолекулярных соединений, структура которых сходна со строением боковых цепей в ПМБ-*n* [5].

Полученные экспериментальные результаты дают основание говорить о том, что наибольшая степень внутримолекулярного порядка реализуется в полимерах типа ПМБ-*n* в плохих по термодинамическому качеству растворителях. Это явление, по данным исследования релаксации дипольной поляризации, характеризуется увеличением кинетической жесткости как основной, так и боковых цепей, что приводит к образованию внутримолекулярной организации, которой в ряде работ [6] приписывается структура мезоморфного типа. Специфическое строение мезогенной группы, состоящей из двух фенильных радикалов и алифатической цепи, проявляется в механизме образования внутримолекулярной структуры. Высокие значения энергии активации (96 кДж/моль) и времени релаксации в растворах ПМБ-9 свидетельствуют о большой энергии взаимодействия плоских фенильных радикалов, наиболее сильно проявляющегося при ожесточении боковых цепей. В то же время для гребнеобразных полимеров с холестериновой группой на конце боковой цепи характерно сравнительно небольшое значение  $U=37,7$  кДж/моль, близкое к энергии активации процесса релаксации дипольной поляризации в неструктурированных гибких макромолекулах (24–32 кДж/моль). Повышенное значение времени релаксации для ПХМ-10 при малой величине энергии активации свидетельствует о более высоких значениях энтропии процесса. Это отражает то обстоятельство, что при образовании внутримолекулярной структуры за счет взаимодействия концевых холестериновых радикалов главным фактором является возможность их подстраивания, что при достаточно громоздкой структуре холестеринового радикала обеспечивается лабильностью боковой цепи и независимостью движения концевой группы от основной цепи.

Таким образом, механизм образования внутримолекулярной организации в мезогенсодержащих гребнеобразных полимерах в растворе определяется в первую очередь химической природой мезогенной группы и имеет свои специфические особенности в холестеринсодержащих полимерах и в полимерах с ароматическими мезогенными группами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Степанова Т. П., Бурштейн Л. Л. А. с. 1023233 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1983, № 22.
3. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Харитонов А. В., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7 с. 1463.
4. Цветков В. Н., Рюмзев Е. И., Штенников И. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 2, с. 506.

5. Kresse M., Weigeleben A., Demus D. Cryst. Res. and Technology, 1980, v. 15, № 3, p. 341.
6. Цвегков В. Н., Рюмцев Е. И., Погодина Н. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2141.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:  
1.VIII.1984

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

INTRAMOLECULAR MOBILITY IN SOLUTIONS OF POLYMERS HAVING  
PHENYLBENZOATE SIDE GROUPS

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

S u m m a r y

Intramolecular mobility in solutions of the comb-like polymer — poly-*n*-methacryloyloxyphenyl ester of *p*-*n*-nonyloxybenzoic acid — has been studied by relaxation of dipole polarization method. The change of thermodynamic quality of the solvent in solutions of this polymer is shown to result in appearance of various number of relaxation processes because of the change of kinetic rigidity of the side chain. Two processes of relaxation of dipole polarization in a good solvent point out the more labile structure of the side fragment permitting the independent motion of two polar groups. In a poor solvent only one process is observed reflecting more rigid structure of the side chain. In a poor solvent not only side but also the main chain becomes more rigid resulting in more pronounced effect of intramolecular structurization.