ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXX 1988 № 8

УДК 541.64:539.199

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В РАСТВОРАХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ

Борисова Т. И., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П.

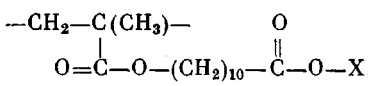
Проведено исследование молекулярной подвижности холестеринового эфира полиметакрилоил-ω-оксиундекановой кислоты в разбавленных растворах диэлектрическим методом. В полимере наблюдается кооперативная форма движения с аномально большими временами, сходная с ранее обнаруженной в растворах полимеров с циандифенильными группами в боковых цепях. Проанализировано влияние химической структуры боковой группы, ММ полимера и термодинамического качества растворителя на параметры релаксационного процесса. Высказано предположение о существовании элементов структурной упорядоченности в растворах полимеров данного типа.

Развитие представлений о природе молекулярных взаимодействий, приводящих, в частности, к реализации ЖК-состояния в полимерах, связано с исследованием молекулярной динамики макроцепей [1, 2].

Ранее при исследовании молекулярной подвижности методом релаксации дипольной поляризации в растворах метакриловых полимеров, содержащих циандифенильные боковые группы (**ЦБО-11ПМ**) было установлено, что наряду с двумя локальными релаксационными процессами с временами релаксации порядка $\tau \sim 10^{-8}$ с наблюдается процесс с большими значениями $\tau \sim 10^{-5}$ с [3].

Аномально большие значения τ этого процесса позволяют высказать предположение о большом объеме кинетических единиц, ответственных за наблюдаемый релаксационный процесс. Подобная картина диэлектрического релаксационного поведения никогда ранее не наблюдалась в растворах обычных гибкоцепных полимеров, для которых характерны только локальные процессы с $\tau \sim 10^{-8}-10^{-9}$ с. Можно полагать, что столь необычные кинетические свойства полимерной цепи определяются наличием в структуре бокового радикала мезогенного циандифенильного фрагмента. Большой дипольный момент и плоская структура циандифенильного фрагмента предопределяют возникновение сильных молекулярных взаимодействий в этом полимере, что может приводить к образованию элементов упорядоченности в растворе и появлению релаксационного процесса с большой кооперативностью.

Возникает вопрос, в какой мере это явление зависит от структуры боковых цепей гребнеобразных полимеров. С этой целью было проведено исследование релаксации дипольной поляризации в широком диапазоне частот и температур в растворах гребнеобразного полимера с холестериновым мезогенным фрагментом, холестеринового эфира полиметакрилоил-ω-оксиундекановой кислоты (**ПХМ-10**). Структура мономерного звена этого полимера отличалась от исследованного ранее циандифенильного гребнеобразного полимера химическим строением концевой группы



где X — холестериновый радикал.

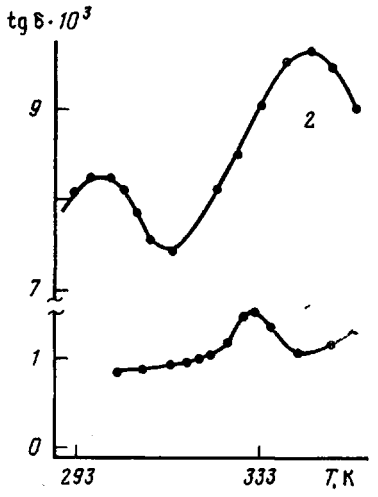


Рис. 1

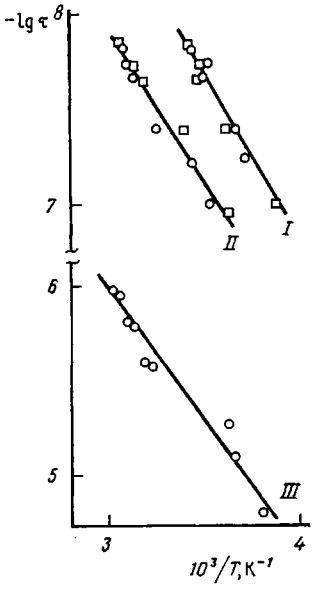


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь tg δ от температуры для растворов ПХМ-10 в толуоле при частотах f=60 кГц (*1*) и 8,4 МГц (*2*)

Рис. 2. Зависимость времени релаксации τ от температуры для растворов ПХМ-10 в толуоле: I, II – высокочастотные процессы релаксации, III – низкочастотный процесс

Холестериновый радикал в ПХМ-10 имеет меньшую полярность и другую пространственную структуру, чем циандифенильная группа в ЦБО-11ПМ, которые, как известно, являются существенными факторами, определяющими внутримолекулярную подвижность и молекулярное взаимодействие в полимерных системах [2].

Синтез полимера и методика исследования релаксационной дипольной поляризации описаны в работе [4]. Проведенное ранее изучение растворов ПХМ-10 было выполнено только в области высоких частот 10^5–10^7 Гц; в данной работе расширен частотный диапазон исследования в области низких частот до 10^3 Гц. Измерения проведены на мосте TR-9701 и измерителе добротности Е4-7 в интервале температур 200–370 К. Концентрация полимера в растворе составляла ~3%.

Исследования проводили на полимерах с M=$5\cdot10^3$ и $5\cdot10^5$ в двух растворителях, отличающихся по термодинамическому качеству (толуоле и декане).

На рис. 1 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь растворов ПХМ-10 в толуоле при различных частотах измерений. Видно, что в одном и том же температурном интервале наблюдаются два процесса релаксации дипольной поляризации в области высоких частот и еще один в области низких частот. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь была получена при 12 дискретных частотах. Из этих зависимостей определяли времена релаксации дипольной поляризации. Из рис. 2 следует, что кроме известных ранее для ПХМ-10 двух высокочастотных процессов I и II в области низких частот наблюдается еще один релаксационный процесс III. Времена релаксации этого процесса более чем на два порядка превышают времена релаксации процессов, наблюдаемых в высокочастотной области.

Таким образом, так же как и в гребнеобразных циандифенильных полимерах, в холестеринсодержащем полимере наблюдаются три процесса релаксации дипольной поляризации, один из которых характеризуется очень большими временами релаксации.

Исследования, проведенные ранее в растворах ПХМ-10 [4], показали, что два процесса релаксации дипольной поляризации в области высоких

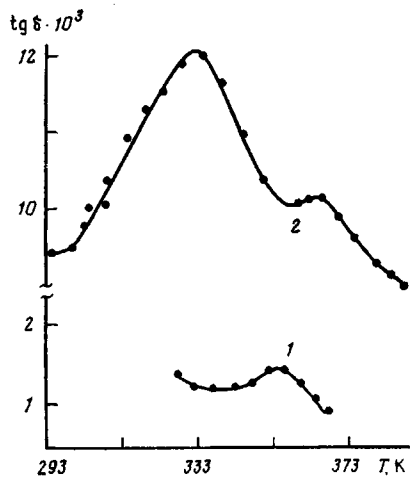


Рис. 3

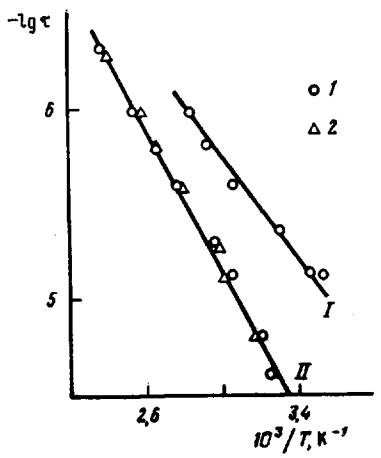


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость tg δ от температуры для растворов ПХМ-10 в декане при частотах f=60 кГц (*1*) и 8,4 МГц (*2*)

Рис. 4. Зависимость времени релаксации τ от температуры для растворов ПХМ-10 в толуоле (I) и декане (II). $M=5\cdot10^5$ (*1*) и $5\cdot10^3$ (*2*)

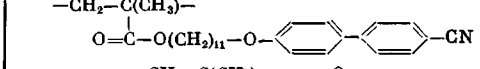
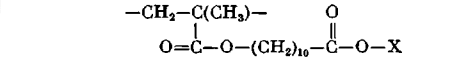
частот (с малыми временами релаксации) определяются подвижностью двух полярных групп мономерного звена, автономность движения которых возможна благодаря гибкой углеводородной развязке $(-CH_2-)_{10}$. Одна из этих групп непосредственно примыкает к полимерной цепи, вторая полярная группа характеризует движение концевого радикала боковой цепи. Наличие еще одного процесса с большими временами релаксации свидетельствует о том, что те же полярные группы участвуют еще в одном очень медленном процессе релаксации дипольной поляризации.

Представляется целесообразным рассмотреть, как влияет химическая структура мезогенных фрагментов боковой цепи на параметры этого процесса. В таблице сравниваются значения времен релаксации τ и энергии активации U третьего процесса для ПХМ-10 и ЦБО-11ПМ.

Из представленных данных видно, что при одном и том же порядке значений времен релаксации величина энергии активации значительно больше для полимера с циандифенильной группой. Подобное явление можно объяснить более сильным диполь-дипольным взаимодействием боковых групп в циансодержащих полимерах. Это определяется тем, что дипольный момент циандифенильной группы выше, чем сложноэфирной и составляет 3,94 Д по сравнению с дипольным моментом сложноэфирной группы, смежной с холестериновым ядром, равным 1,8 Д. Кроме того, пространственная плоская структура полярных циандифенильных групп благоприятствует взаимодействию сильнополярных нитрильных групп.

Таким образом, сопоставление результатов исследования релаксации дипольной поляризации в растворах холестериновых и циандифениловых гребнеобразных полимеров показывает, что параметры процесса с боль-

Параметры кооперативного процесса релаксации дипольной поляризации в растворах гребнеобразных полимеров (T=293 К)

Полимер	Структурная формула	τ·10⁶, с	U, кДж/моль	Растворитель
ЦБО-11ПМ		8	93	Толуол
ПХМ-10		7	33	Толуол
		25	40	Декан

шими временами релаксации зависят от геометрического строения и полярности концевого мезогенного фрагмента.

Для понимания механизма наблюдаемого явления было рассмотрено влияние термодинамического качества растворителя и ММ на параметры процесса с большими τ. На рис. 3 представлена температурная зависимость диэлектрических потерь в растворе ПХМ-10 в декане ($M=5\cdot10^5$). Декан является для ПХМ-10 плохим в термодинамическом отношении растворителем по сравнению с толуолом. Это следует из сопоставления характеристической вязкости, которая для ПХМ-10 ($M=5\cdot10^5$) в толуоле при 333 К составляет $[\eta]=0{,}39$ дл/г, в декане $[\eta]=0{,}11$ дл/г.

На рис. 4 приведена зависимость времени релаксации от обратной температуры для растворов ПХМ-10 двух ММ в различных по термодинамическому качеству растворителя. Из рис. 4 видно, что значения τ не зависят от ММ. В то же время параметры процесса определяются термодинамическим качеством растворителя. Как видно из таблицы, время релаксации и энергия активации третьего процесса увеличиваются при ухудшении термодинамического качества растворителя.

Анализ влияния ряда факторов (структуры бокового радикала, ММ, термодинамического качества растворителя) на параметры процесса позволяет сделать некоторые предположения о его механизме.

Как указывалось ранее, время релаксации рассматриваемого низкочастотного процесса ($\tau\sim10^{-5}$—10^{-6} с) на два-три порядка превосходит τ локальных процессов ($\tau\sim10^{-8}$—10^{-9} с), и поэтому данный процесс следует отнести к крупномасштабным релаксационным процессам [5].

Необходимо отметить, что одной из причин столь больших значений τ может быть движение макромолекулы как целого. Однако в этом случае должна наблюдаться зависимость τ от ММ [5]. Представленные экспериментальные данные показывают, что времена релаксации крупномасштабного процесса не зависят от ММ. Это свидетельствует о том, что наблюдаемый в растворах гребнеобразных полимеров с мезогенными боковыми радикалами релаксационный переход не связан с вращением макромолекулы как целого.

Как известно, в тех случаях, когда процесс релаксации дипольной поляризации не связан с движением макромолекулы как целого, большие значения времен релаксации указывают на структурообразование в растворе. Это основано как на теоретическом рассмотрении молекулярной динамики в растворах полимеров, так и на многочисленных экспериментальных данных. Увеличение параметров, связанных с молекулярным взаимодействием, таких как время релаксации дипольной поляризации и поляризованной люминесценции, оптическая анизотропия, константы Керра и т. п., является однозначным критерием структурообразования различного типа (образование комплексов, глобулизация макромолекул, появление ориентационного порядка) [6—8]. Исходя из этого, можно утверждать, что процесс с большими временами релаксации и большой энергией активации в растворах гребнеобразных полимеров с мезогенными группами в боковых цепях отражает кооперативное движение полярных групп, коррелированное в соседних мономерных звеньях. Подобный процесс может быть следствием определенной структурной упорядоченности, степень которой зависит от молекулярного взаимодействия в системе. Это иллюстрируют данные таблицы.

Из таблицы следует, что усиление дипольного взаимодействия за счет большей полярности и более благоприятных условий подстраивания соседних звеньев в циандифенильных по сравнению с холестериновыми полимерами приводит к увеличению параметров кооперативного процесса. С другой стороны, ухудшение термодинамического качества растворителя, приводящее к усилению внутрицепного взаимодействия и компактизации макромолекулярного клубка, также резко меняет τ и U. Так, при переходе от раствора ПХМ-10 в толуоле (хороший растворитель) к раствору ПХМ-10 в декане (плохой растворитель) τ увеличивается от $7\cdot10^{-6}$ до $2{,}5\cdot10^{-5}$ с, а энергия активации — от 33 до 40 кДж/моль. Приведенные данные свидетельствуют о том, что любой фактор, приводящий

к усилению молекулярного взаимодействия, оказывает влияние на величину τ и U.

В связи с этим изменение τ и U кооперативного процесса может в определенной степени служить относительным критерием молекулярной упорядоченности. По-видимому, в случае изученных гребнеобразных полимеров с сильно взаимодействующими мезогенными группами в боковых цепях речь может идти о зародышеобразовании в растворе на молекулярном уровне — явлении типа гетерофазных флуктуаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Платэ Н. А., Шибаев В. П.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы, М., 1980.
2. *Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 3.
3. *Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Костромин С. Г., Шибаев В. П.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 673.
4. *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.
5. *Stocktayer W.* // Pure and Appl. Chem. 1967. V. 15. № 3/4. P. 539.
6. *Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л.* // Современные методы исследования полимеров. М., 1982. С. 156.
7. *Ануфриева Е. В., Готлиб Ю. Я., Краковяк М. Г., Скороходов С. С.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1430.
8. *Цветков В. Н., Рюмцев Е. И., Штенникова И. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 506.

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

Поступила в редакцию
30.III.1987

FEATURES OF MOLECULAR MOBILITY IN SOLUTIONS OF COMB-LIKE POLYMERS CONTAINING MESOGENIC GROUPS IN SIDE CHAINS

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

Summary

Molecular mobility of cholesteric ester of polymethacryloyl-ω-oxyunedecane acid in dilute solutions has been studied by dielectrical method. The cooperative form of motion is observed having abnormal high times close to that observed earlier for solutions of polymers having cyanediphenyl groups in side chains. Influence of the chemical structure of the side group, MM of a polymer and thermodynamic quality of a solvent on parameters of the relaxational process has been studied. The assumption about the existence of structural ordering elements in solutions of this type polymers is made.