

УДК 541.64:539.199:532.77

Т. И. Борисова, Т. П. Степанова, В. П. Малиновская,
С. Г. Костромин, Л. Л. Бурштейн, В. П. Шибаев

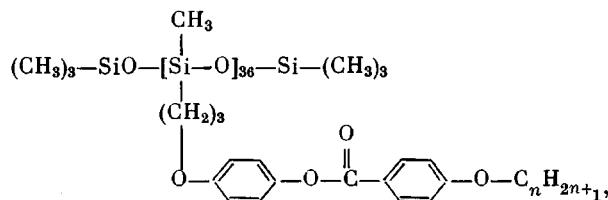
**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В РАСТВОРАХ
ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ
С ПОЛИСИЛОКСАНОВОЙ ЦЕПЬЮ**

Проведено исследование молекулярной подвижности методом релаксации дипольной поляризации в разбавленных растворах в толуоле и в бензole полимеров гребнеобразного строения с полисилоксановой основной цепью и фенилбензоатными группами в боковых радикалах, различающихся длиной концевого алcoxизаместителя ($n=1$ и 6). Обнаружено три общих для обоих полимеров процесса релаксации дипольной поляризации, два из которых протекают по локальному механизму (время релаксации $\tau \sim 10^{-7}$ с) и связаны с подвижностью мезогенной группы и ее частью. Третий процесс характеризуется наибольшими временами релаксации ($\tau \sim 10^{-5}$ с) и отражает кооперативный характер переориентации фрагментов макромолекул.

Исследование молекулярной подвижности в гребнеобразных полимерах методом диэлектрической спектроскопии показало, что для этих систем характерна множественность релаксационных процессов. Это явление наблюдается в блочном состоянии и в растворе [1–4]. Одна из основных задач при исследовании молекулярной подвижности в полимерах – установление механизмов движения, специфика которых должна быть обусловлена как структурой полимерной цепи, так и строением боковых цепей. Для установления общих закономерностей, характеризующих кинетические свойства полимеров, необходимо исследовать различные по химической структуре системы, в которых варьируется строение основной полимерной цепи и бокового радикала.

Один из этапов такого исследования – изучение молекулярной подвижности в растворах полимеров, где возможна интерпретация явлений на молекулярном уровне. Ранее была изучена релаксация дипольной поляризации в растворах гребнеобразных полимеров с основной метакрилатной цепью [3, 4].

В данной работе проведено исследование релаксации дипольной поляризации в растворах гребнеобразных полимеров с полисилоксановой основной цепью и фенилбензоатными мезогенными группами в боковых радикалах



где $n=1$ (ПСИ-1) и 6 (ПСИ-6). Синтез и структура этих соединений описаны¹ в работе [5].

¹ Полимеры синтезированы и любезно предоставлены для исследований Б. Крюке и Х. Цашке (Мартин-Лютер-университет, Галле, ГДР).

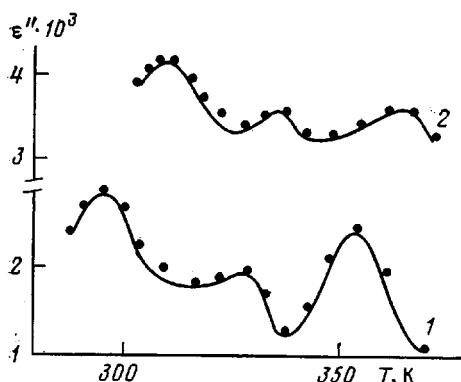


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' ПСИ-6 в его растворе в толуоле ($w_2=2,8$ вес.%) при частотах 1,5 (1) и 3,8 МГц (2)

Рис. 2. Зависимость времени релаксации τ от температуры в растворах ПСИ-1 (1) и ПСИ-6 (2) в толуоле

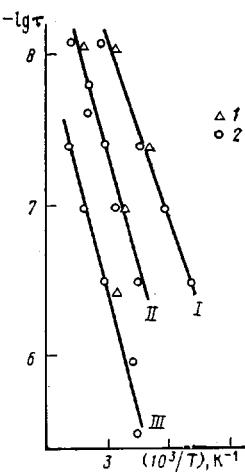


Рис. 2

Исследование релаксации дипольной поляризации ПСИ-6 было проведено в растворах в толуоле (при 240–370 К) и ПСИ-1 в бензоле и толуоле. Концентрация полимера в растворе не превышала 3%. Измерения диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрических потерь проведены в диапазоне частот 10^3 – 10^8 Гц на мосте «TESLA BM-484» и измерителе добротности Е4-7. На частотах, превышающих 1 МГц, проведена коррекция эффекта индуктивности и проводимости подводящих электродов [6].

На рис. 1 приведены температурные зависимости фактора диэлектрических потерь для растворов ПСИ-6 в толуоле на частотах 1,5 и 3,8 МГц. Для ПСИ-6 в толуоле наблюдается три области диэлектрического поглощения. Смещение ϵ_{\max} в сторону высоких температур при повышении частоты свидетельствует о релаксационном характере всех трех процессов. Температурная зависимость времени релаксации дипольной поляризации для растворов ПСИ-6 в толуоле представлена на рис. 2. Из этих зависимостей были определены молекулярные параметры релаксационных процессов — время релаксации τ и энергия активации U согласно выражению

$$\tau = \tau_0 e^{U/kT}$$

На рис. 2 приведены также данные для растворов ПСИ-1, практически совпадающие с результатами для ПСИ-6. Это свидетельствует о том, что изменение структуры концевого алкильного радикала не влияет на параметры процессов, наблюдающихся в данном частотно-температурном диапазоне. Ниже приведены значения времен релаксации и энергии активации процессов I–III при 293 К.

Процесс	I	II	III
τ , с	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
U , кДж/моль	57	62	92

Предполагаемая идентификация этих процессов может быть сделана путем сопоставления их времен релаксации с τ для других гребнеобразных полимеров с мезогенными фрагментами в боковых цепях и со значениями для τ низкомолекулярных производных фенилбензоатов.

Анализируя зависимость времени релаксации τ от температуры, следует в первую очередь отметить, что в растворах ПСИ-6 и ПСИ-1, как и в растворах изученных ранее гребнеобразных полимеров с метакрилатной основной цепью и мезогенными фрагментами в боковой цепи, наблюдается процесс с очень большими временами релаксации (процесс III). Па-

раметры этого процесса релаксации сопоставимы с параметрами процесса релаксации дипольной поляризации, который наблюдается в растворах гребнеобразных полимеров с циандифенильной группой в боковых цепях [3].

Ранее отмечалось, что процесс с большими временами релаксации, наблюдаемый в растворах гребнеобразных полимеров с мезогенными боковыми группами, характеризует степень кооперативности движения, что отражает наличие определенных элементов структурного порядка на молекулярном уровне.

Однако в силоксановых гребнеобразных полимерах при наличии составляющей дипольного момента вдоль основного полимерного контура не исключается процесс с большими временами релаксации и энергией активации, который может быть связан с вращением макромолекулы как целого. Поэтому в данном случае для однозначной интерпретации необходимо исследование полимеров различной ММ.

При анализе двух других релаксационных процессов в гребнеобразных полимерах с основной силоксановой цепью ПСИ-1 и ПСИ-6 следует иметь в виду особенности их структуры. Известно, что силоксановая цепь более гибкая, чем метакриловая. Поэтому времена релаксации локальных процессов, связанных с подвижностью основной цепи в силоксановых полимерах, должны быть существенно меньше, чем в метакриловых полимерах. При исследовании гребнеобразных полимеров метакрилового ряда (циандифениловые производные) было показано, что время релаксации τ процесса, связанного с локальной подвижностью основной цепи при 293 К составляет $\tau = 2 \cdot 10^{-8}$ с [3]. Времена релаксации всех трех процессов в растворах ПСИ-1 и ПСИ-6 существенно больше и составляют соответственно $2 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-6}$ и $1,5 \cdot 10^{-7}$ с. Поэтому можно высказать предположение о том, что ни один из процессов в исследуемом частотно-температурном интервале не связан с локальным движением основной полимерной цепи.

Естественно предположить, что два других процесса (I и II) в растворах ПСИ-1 и ПСИ-6 непосредственно связаны с кинетическими свойствами фенилбензоатного мезогенного фрагмента.

Ранее было проведено исследование релаксации дипольной поляризации в растворах гребнеобразного полимера метакрилового ряда с непосредственным присоединением фенилбензоатного фрагмента к основной цепи: поли-*n*-метакрилоилксифенилового эфира *n*-*n*-гексилоксибензойной кислоты (ПМБ-6) [7]. При сопоставлении времен релаксации дипольной поляризации в растворах ПМБ-6 и ПСИ-6 оказывается, что один из наблюдавшихся процессов в растворах ПМБ-6 в определенном интервале температур практически совпадает по времени релаксации с процессом (I) в растворах ПСИ-6.

В таблице приведено сопоставление τ этих процессов для ПМБ-6 и ПСИ-6. Естественно, что некоторые виды молекулярной подвижности в ПМБ-6 должны определяться более жесткой, чем в ПСИ-6, основной цепью и характером присоединения мезогенного фрагмента к цепи. Тем

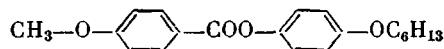
Времена релаксации процесса I в растворах ПМБ-6 и ПСИ-6

Полимер	Структурная формула	τ (с) при 293 К
ПСИ-6	$-(\text{CH}_2)_3\text{Si}-\text{O}-$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
ПМБ-6	$-(\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_2-$	$2,0 \cdot 10^{-7}$

не менее подвижность части мезогенного фрагмента, удаленного от основной цепи, может быть в обоих полимерах одной и той же. Таким образом, процесс релаксации дипольной поляризации I в растворах ПСИ-б может быть обусловлен локальной подвижностью части мезогенного фенилбензоатного фрагмента. Этот вид подвижности наблюдается и при исследовании в блоке гребнеобразных полимеров с такой же структурой мезогенной группы. Однако при изучении молекулярной подвижности в блоке в работах [1, 2] отмечается возможность движения и всего мезогенного фрагмента как целого.

В связи с этим можно высказать предположение, что второй из процессов релаксации дипольной поляризации в растворе ПСИ-б также связан с проявлением подвижности всего мезогенного фрагмента. Этот вид подвижности должен в определенной степени коррелировать с подвижностью в низкомолекулярных ЖК-фенилбензоатах.

Действительно, при исследовании диэлектрического поведения наиболее близкого по структуре соединения



было установлено, что при 333 К значение $\tau=2 \cdot 10^{-7}$ с [8].

Время релаксации дипольной поляризации процесса II в растворах ПСИ-б при 333 К $\tau=0,5 \cdot 10^{-7}$ с, что свидетельствует об одном и том же порядке времен релаксации процессов, наблюдавшихся в растворах полимера и низкомолекулярного ЖК-аналога.

Следует, однако, отметить, что присоединение мезогенной группы к полимерной цепи должно вносить определенное отклонение в структурную организацию фрагментов боковых цепей по сравнению со структурой низкомолекулярных ЖК. Это обстоятельство исключает полную тождественность параметров, характеризующих подвижность мезогенных групп боковых цепей и их низкомолекулярных аналогов.

Таким образом, анализируя картину молекулярного движения в гребнеобразных полимерах с силоксановой цепью и фенилбензоатными группами в боковых цепях, необходимо отметить, что для этого класса полимеров в растворе, как и в блоке, наблюдается многообразие форм молекулярной подвижности.

Интерпретация наблюдавшихся релаксационных процессов не всегда однозначна. Тем не менее можно утверждать, что для полимеров этой структуры в растворе характерно наличие локальных форм движения, непосредственно связанных с подвижностью ЖК-фрагмента и более крупномасштабного движения, реализуемого на уровне макромолекулярного клубка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zentel R., Strobl G., Ringsdorf H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 5. P. 960.
2. Attard G., Williams G., Gray G., Lacey D., Gemmel P. // Polymer. 1986. V. 27. № 2. P. 185.
3. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Костромин С. Г., Шibaев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 673.
4. Борисова Т. И., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Бурштейн Л. Л., Шibaев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1754.
5. Krücke B., Zaschke H., Kostromin S. G., Shibaev V. P. // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 11. P. 639.
6. Богданов С. В. // Приборы и техника эксперимента. 1957. № 3. С. 90.
7. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Константинов И. И., Америк Ю. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 782.
8. Kresse H., Pietscher J., Deutscher H., Demus D., Weistflog W. // Z. phys. Chem. (DDR). 1978. B. 259. № 4. S. 779.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14.01.88

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

T. I. Borisova, T. P. Stepanova, V. P. Malinovskaya,
S. G. Kostromin, L. L. Burshtein, V. P. Shibaev

MOLECULAR MOBILITY IN SOLUTIONS OF COMB-LIKE POLYMERS
HAVING THE POLYSILOXANE BACKBONE

S u m m a r y

Molecular mobility has been studied by the method of dipole polarization relaxation in dilute toluene and benzene solutions of comb-like polymers having the polysiloxane backbone and phenylbenzoate fragments in side radicals with different length of the end alkoxyl substituent ($n=1$ and 6). Three general for both polymers processes of the dipole polarization relaxation are observed. Two of them proceed following the local mechanism (relaxation time $\tau \sim 10^{-7}$ s) and are related with mobility of the mesogenic group and of its part. The third process has the highest relaxation time ($\tau \sim 10^{-5}$ s) and is related with the cooperative character of the reorientation of fragments of macromolecules.